



**Cristiano Diogo
Pinho Figueiredo**

**O papel do metacaulino na proteção do betão contra
a ação dos cloretos**



**Cristiano Diogo
Pinho Figueiredo**

**O papel do metacaulino na proteção do betão contra
a ação dos cloretos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Luísa Pinheiro Lomelino Velosa, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro e do Doutor Paulo Barreto Cachim, Professor Associado do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro

Aos meus pais e irmã.
A ti que me fazes sempre acreditar.

o júri

presidente

Professora Doutora Margarida João Fernandes de Pinho Lopes
Professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Oswaldo Cascudo Matos
Professor titular da Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás

Professora Doutora Ana Luísa Pinheiro Lomelino Velosa
Professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Paulo Barreto Cachim
Professor associado da Universidade de Aveiro

agradecimentos

A todos os que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho que se distribuiu por dois países onde sempre me fizeram sentir bem.

À Professora Ana Luísa Velosa, por toda a motivação, orientação, ajuda e disponibilidade ao longo de todo o trabalho.

Ao Professor Paulo Cachim pela coorientação, por toda a disponibilidade prestada, motivação e sentido crítico.

Na minha aventura pelo Brasil.

À Universidade Federal de Goiás por me ter acolhido no programa de intercâmbio e ter permitido a realização deste trabalho.

Ao Professor Oswaldo Cascudo e Helena Carasek da Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás por me terem acolhido, orientado e por me terem feito sentir em casa.

Ao Fernando Bueno Santos um grande obrigado e um abraço do tamanho da distância que nos separa, sem a sua ajuda, apoio e colaboração, este trabalho não seria possível.

À empresa CONCRECON de Goiânia, na pessoa do Eng. Marcelo Cândido de Paula pela disponibilidade dos materiais, do espaço e da colaboração, além da simpatia e dedicação de todos para a realização das misturas.

Ao laboratório Carlos Campos de Goiânia pelas granulometrias dos materiais.

No regresso a Portugal.

À Eng.^a Marisa Costa por toda a imprescindível ajuda e apoio, por toda a disponibilidade, por me ter mostrado caminhos e por me ter posto as questões certas nos momentos certos.

À Eng.^a Maria Carlos Figueiredo do laboratório do Departamento de Engenharia Civil pela sempre disponibilidade e ajuda.

No Departamento de Geociências, à Denise Terroso e Cristiana Costa pela ajuda nos ensaios DRX.

No Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, à Eng.^a Marta Ferro pelos ensaios MEV, à Eng.^a Maria João Bastos pelos ensaios DRX e à Eng.^a Ana Ribeiro por toda a ajuda prestada.

Aos meus pais e irmã pelo incentivo incondicional, pelo apoio e pela paciência, por nunca terem deixado de acreditar, pelo espírito de sacrifício que me ensinaram e por serem um dos pilares da minha vida.

A ti, que sempre estás quando eu preciso, que me questionas, que me fazes pensar, que me estimulas o espírito crítico e que me incitas a ser melhor. A ti que me mostras as coisas duma perspetiva sempre diferente, que sempre acreditaste em mim, que me compreendes em todos os momentos e me aconchegas o coração quando mais necessito.

palavras-chave

Betão, metacaulino, pozolana, cloretos, durabilidade, sal de friedel

resumo

O metacaulino é uma pozolana cada vez mais utilizada como substituição do cimento Portland no betão com o objetivo de melhorar a durabilidade das estruturas, exercendo um papel na proteção contra a ação dos cloretos. Neste trabalho avalia-se a substituição de 10% da massa de cimento Portland num betão de traço comercial com resistência à compressão $f_{ck}=30\text{MPa}$.

Com base em estudos já efetuados, sabe-se que para a percentagem de substituição considerada, a adição mineral de metacaulino promove um aumento da resistência mecânica do betão.

Assim, além da mistura de referência, sem metacaulino, foram preparadas mais duas misturas com o objetivo de perceber a influência do metacaulino para betões da mesma faixa de resistência mecânica.

Para avaliar as propriedades mecânicas dos diferentes tipos de betão considerados, foram realizados ensaios de compressão axial. A estrutura porosa das diferentes misturas foi avaliada através do ensaio de porosidade aberta. Realizou-se a aspersão de nitrato de prata nos provetes atacados por cloretos para se obter uma indicação do avanço da frente de cloretos pela matriz cimentícia. Por último, levaram-se a cabo ensaios de difração de raios-x e microscopia eletrónica de varrimento para verificar as potencialidades do metacaulino na fixação de cloretos na forma de Sal de Friedel e perceber as diferenças na estrutura resultante das diferentes misturas.

Conclui-se que a substituição de cimento por metacaulino no betão tem um efeito positivo na diminuição da difusão de iões cloretos, quer pelo efeito de refinamento da estrutura porosa, quer pela capacidade de promover o aumento da formação de cloroaluminato de cálcio (sal de Friedel).

O metacaulino mostra-se assim um agente eficaz na proteção do betão contra os efeitos prejudiciais dos cloretos. Com os resultados obtidos foi também possível concluir que é possível uma redução do consumo de cimento por substituição com metacaulino, resultando em betões pozolânicos com iguais ou melhores desempenhos que betões formulados apenas com cimento Portland.

keywords

Concrete, metakaolin, pozzolan, chlorides, durability, Friedel's salt

abstract

Metakaolin is a pozzolan increasingly employed in the replacement of Portland cement in concrete with the aim of improve the structures' durability, having a role in the protection against the action of chlorides.

This study evaluates the replacement of 10% of Portland cement mass with metakaolin, in a commercial concrete formulation with $f_{ck}=30\text{Mpa}$.

Based on previous studies It's known that this percentage of mineral addition of metakaolin increases the mechanical strength of concrete.

Thus, besides the reference mixture without metakaolin, two more mixes were prepared.

To evaluate the mechanical properties of the different types of concrete, axial compression tests were performed. The porous structure of the mixtures was evaluated by open porosity tests. Specimens attacked by chlorides were sprayed with nitrated silver to obtain an indication of the chlorides advance in the cement matrix. Finally, x-ray diffraction and scanning electron microscopy test were made to check the potential of metakaolin in the combination with chlorides in the form of Friedel's salt and to see the differences in the resulting structure from the different mixtures.

It is conclude that the replacement of cement by metakaolin in concrete has a positive effect in reduction of chloride ions diffusion, by refining the pore structure and also by the ability to promote increased formation of Calcium chloroaluminate (Friedel's salt).

Metakaolin is an effective agent in protecting concrete against the damaging effects of chlorides. The obtained results leads to the conclusion that it is possible to reduce the consumption of cement in concrete by replacement with metakaolin, resulting in pozzolanic concretes with equal or better performance than regular Portland cement concretes.

ÍNDICE GERAL

1.	Introdução.....	1
1.1.	Enquadramento.....	1
1.2.	Objetivos.....	2
1.3.	Estrutura do trabalho	2
2.	O material Metacaulino	5
2.1.	Introdução.....	5
2.2.	O Metacaulino	6
2.3.	Propriedades do Metacaulino	6
2.4.	Aplicações do Metacaulino	7
2.5.	Produção de Metacaulino	8
3.	A influência do metacaulino nas propriedades do betão	11
3.1.	Reação pozolânica do metacaulino.....	11
3.2.	Comparação entre o metacaulino e outras pozolanas.....	13
3.3.	A microestrutura do betão com metacaulino.....	15
3.4.	Influência nas propriedades do betão em estado fresco	15
3.5.	Influência nas propriedades do betão em estado endurecido	18
3.5.1.	Distribuição do tamanho dos poros	18
3.5.2.	Absorção de água	19
3.5.3.	Resistência à compressão	20
3.5.4.	Resistência à tração e à flexão	23
3.6.	Durabilidade	23
3.6.1.	Reação alcalis-sílica	23
3.6.2.	Permeabilidade aos cloretos	24
3.6.3.	Resistência aos sulfatos	25
3.6.4.	Resistência à corrosão, fluência e retração.....	26
4.	A problemática dos cloretos no betão.....	27
4.1.	Difusão de cloretos	28
4.2.	A utilização de metacaulino	30
4.3.	Sal de Friedel	30
4.4.	Disposições normativas	34
5.	Procedimento experimental.....	39
5.1.	Materiais utilizados.....	39
5.1.1.	Cimento	39
5.1.2.	Metacaulino	39
5.1.3.	Agregados.....	40
5.1.4.	Aditivo plastificante e superplastificante	45
5.2.	Obtenção dos provetes.....	46
5.2.1.	Formulação do betão	46
5.2.2.	Preparação	47
5.2.3.	Cura	52
5.2.4.	Exposição do betão aos cloretos.....	53
5.3.	Ensaio efetuados	54
5.3.1.	Resistência à compressão	54
5.3.2.	Porosidade aberta.....	55
5.3.3.	Aspersão de nitrato de prata	56

5.3.4.	Difração de Raios-x	58
5.3.5.	Microscopia eletrônica de varrimento	58
6.	Análise dos resultados	61
6.1.	Resistência à compressão	61
6.2.	Porosidade aberta.....	65
6.3.	Aspersão de nitrato de prata	66
6.4.	Difração de Raios-X	68
6.5.	Microscopia Eletrônica de Varrimento	77
7.	Conclusões.....	85
7.1.	Propostas para trabalhos futuros.....	86
8.	Referências	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Propriedades físicas de um MK comercial (Advanced Cement Technologies)	7
Tabela 2.	Composição de Cimento e MK (WILD et al., 1996)	7
Tabela 3.	Características de finura do metacaulino (BADOGIANNIS et al., 2004).....	7
Tabela 4.	Atividade pozolânica de algumas pozolanas (SABIR et al., 2001, SIDDIQUE et al., 2009)	12
Tabela 5.	Propriedades químicas e físicas de CP, MK, SF e FA (POON et al., 2001)	14
Tabela 6.	Trabalhabilidade de betões com MK (WILD et al., 1996).....	16
Tabela 7.	Trabalhabilidade e tempos de presa de betão MK (BROOKS et al., 2001).....	16
Tabela 8.	Propriedades de cimentos MK (BADOGIANNIS et al., 2005)	17
Tabela 9.	Volume dos poros e % de poros pequenos em pastas contendo MK (KHATIB et al., 1996)	18
Tabela 10.	Diâmetro médio dos poros e porosidade de pastas cimentícias de controlo e com pozolanas (POON et al., 2001)	19
Tabela 11.	Absorção de água para argamassas com cimento CEM I 42,5, MK e caulino (COURARD et al., 2003)	20
Tabela 12.	Trabalhabilidade e tempos de assentamento de betões com MK (BROOKS et al., 2001)	20
Tabela 13.	Resistência à compressão de betão de controlo e misturas de MK (POON et al., 2006)	22
Tabela 14.	Permeabilidade dos cloretos em betões de controlo e com MK(POON et al., 2006)	25
Tabela 15.	Classes de exposição (retirado do Quadro 1 da NP EN 206-1:2007).....	34
Tabela 16.	Valores do recobrimento mínimo, cmin,dur, requisitos relativos à durabilidade (IPQ, 2010)	35
Tabela 17.	Classes indicativas de resistência (IPQ, 2010)	35
Tabela 18.	Classificação estrutural recomendada (IPQ, 2010)	36
Tabela 19.	Valores limite para a composição e para as propriedades do betão, retirado da NP EN 206-1:2007 (IPQ, 2007)	36
Tabela 20.	Classes de agressividade ambiental (ABNT, 2004)	37
Tabela 21.	Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do betão (adaptado da tabela 7.1 da NBR 6118:2003)	37
Tabela 22.	Correspondência entre classe de agressividade ambiental e recobrimento nominal (adaptado da NBR 6118:2003).....	37
Tabela 23.	Propriedades químicas do cimento CP V-ARI – dados do fabricante.....	39
Tabela 24.	Propriedades físicas do cimento CP V-ARI – dados do fabricante	39
Tabela 25.	Propriedades químicas do MK – dados do fabricante	40
Tabela 26.	Propriedades físicas do MK – dados do fabricante	40
Tabela 27.	Propriedades dos agregados utilizados	40
Tabela 28.	Distribuição granulométrica da areia artificial	41
Tabela 29.	Distribuição granulométrica da areia natural.....	42
Tabela 30.	Distribuição granulométrica da brita 0	43
Tabela 31.	Distribuição granulométrica da brita 1	44
Tabela 32.	Propriedades dos aditivos	45
Tabela 33.	Formulação dos betões analisados.....	47
Tabela 34.	Valores médios de resistência à compressão de 3 provetes por idade e por mistura	61

Tabela 35.	Valores máximos de resistência à compressão de 3 provetes por idade e por mistura	61
Tabela 36.	Diferença de valores de resistência em relação a Mref (valores médios)	62
Tabela 37.	Diferença de valores de resistência em relação a Mref (valores máximos)	62
Tabela 38.	Média das medidas da penetração lateral de cloretos.....	66
Tabela A 1 -	Resistência à compressão aos 7 dias	95
Tabela A 2 -	Resistência à compressão aos 28 dias	95
Tabela A 3 -	Resistência à compressão aos 28 dias	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Produção de caulino em toneladas (EUROMINES, 2010).....	6
Figura 2.	Difratogramas da argila em cru e das amostras calcinadas para temperaturas de 600, 700, 800°C. I: illite, k: kaolinite, Q: Quartz (SAMET et al., 2007)	9
Figura 3.	Quantidade de CH, água total e água em produtos de hidratação após hidratação durante 7 dias (BADOGIANNIS et al., 2005).....	12
Figura 4.	Difratograma da amostra de sal de Friedel.....	32
Figura 5.	Difração de Raios-x para as pastas atacadas por imersão em NaCl (3M) ($a/l=0,5$, $T=23^{\circ}$) F= Sal de Fridel (THOMAS et al., 2011).....	33
Figura 6.	Difração de Raios-x para pastas com MK após imersão em solução de NaCl (3M) seguido por imersão em diferentes volumes de solução livre de cloretos ($a/l=0,5$, $T=23^{\circ}$) F=Sal de Friedel, K?=Sal de Kuzel	33
Figura 7.	Distribuição granulométrica da areia artificial	41
Figura 8.	Distribuição granulométrica da areia natural.....	42
Figura 9.	Distribuição granulométrica da brita 0	43
Figura 10.	Distribuição granulométrica da brita 1	44
Figura 11.	Curvas de distribuição granulométrica dos vários agregados	45
Figura 12.	Esquema utilizado para obtenção da relação a/l da mistura M2.....	47
Figura 13.	Betoneira utilizada na mistura e equipamento usado para teste de “slump”	48
Figura 14.	Agregados utilizados para a mistura.....	49
Figura 15.	Cimento CP V-ARI	49
Figura 16.	Adição de MK diluído	50
Figura 17.	Teste do abaixamento utilizando o cone de Abrams	51
Figura 18.	Adição do superplastificante	51
Figura 19.	Formas cilíndricas onde foi colocado o betão	52
Figura 20.	Provetes desmoldados antes de serem colocados no tanque de cura.....	53
Figura 21.	Provetes de betão na solução com 10% de NaCl	53
Figura 22.	Ensaio de compressão em andamento	55
Figura 23.	Sistema usado para a obtenção da massa das amostras pelo princípio de Arquimedes	56
Figura 24.	Compressão diametral do provete cilíndrico	57
Figura 25.	Resultado da aspersão de nitrato de prata num provete atacado	57
Figura 26.	Amostras moídas e ensacadas para a Difração de raios-x	58
Figura 27.	Amostras envolvidas em resina, polidas, marcadas antes da deposição de carbono para observação no microscópio eletrônico.....	59
Figura 28.	Valores médios de resistência à compressão F_c e evolução ao longo do tempo	63
Figura 29.	Evolução dos valores máximos de resistência ao longo do tempo.....	63
Figura 30.	Comparação da resistência média dos provetes nas diferentes idades	64
Figura 31.	Comparação da resistência máxima dos provetes nas diferentes idades	64
Figura 32.	Porcentagem de porosidade aberta	65
Figura 33.	Amostras utilizadas para determinação da porosidade aberta, M_{ref} , M1 e M265	66
Figura 34.	Resultado da aspersão de nitrato de prata para as 3 misturas.....	66
Figura 35.	Representação gráfica da penetração lateral média da frente de cloretos nos provetes	67
Figura 36.	Difratograma das misturas atacadas, ● - Portlandite	68
Figura 37.	espectro de difração das misturas, ▲ - Sal de Fridel, ● - Portlandite	69

Figura 38.	Difratograma de todas as misturas de $2\theta=[4-65]^{\circ}$, ▲-Sal de Friedel.....	70
Figura 39.	Difratogramas de todas as misturas	71
Figura 40.	Difratogramas de Mref e Mref_Cl, ▲- Sal de Fridel	72
Figura 41.	Difratogramas de M1 e M1_Cl, ▲ - Sal de Fridel	73
Figura 42.	Difratogramas de M2 e M2_Cl, ▲ - Sal de Friedel	74
Figura 43.	Difratograma da segunda análise das amostras atacadas, ▲ – Sal de Friedel .	75
Figura 44.	Difratogramas da periferia das misturas atacadas, ▲ - Sal de Friedel.....	76
Figura 45.	Mref ampliada a 2500x.....	77
Figura 46.	Mref ampliada a 5000x.....	77
Figura 47.	Mapeamento de elementos da zana de Mref considerada	78
Figura 48.	Mapeamento de Al em Mref.....	79
Figura 49.	Mapeamento de Ca em Mref	79
Figura 50.	Mapeamento de Si em Mref	79
Figura 51.	Mapeamento de Cl em Mref.....	79
Figura 52.	Cristais de NaCl em M1	80
Figura 53.	Cristais de NaCl em M2	80
Figura 54.	Mapeamento elementos - M2	81
Figura 55.	Imagem MEV da zona mapeada.....	81
Figura 56.	Mapeamento de Na - M2	81
Figura 57.	Mapeamento de Cl - M2.....	81
Figura 58.	Mapeamento de Al – M2	81
Figura 59.	Mapeamento de Ca – M2	81
Figura 60.	Mapeamento elementos - M2	83
Figura 61.	Imagem MEV da zona mapeada.....	83
Figura 62.	Mapeamento Si – M2	83
Figura 63.	Mapeamento Cl – M2	83
Figura 64.	Mapeamento Al – M2.....	83
Figura 65.	Mapeamento Ca – M2	83

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

O betão é, provavelmente, o material de construção mais utilizado e além da água é o material mais consumido, sendo produzido cerca de seis mil milhões de toneladas todos os anos. Isto deve-se à abundância das matérias-primas para a produção do cimento, um dos principais constituintes do betão, ao baixo custo relativo e à versatilidade e adaptabilidade do betão para as várias formas estruturais. Contudo, as preocupações ambientais causadas pela extração da matéria-prima e emissão de CO₂ na produção do cimento levaram a pressões para a redução do consumo de cimento, usando materiais aditivos (ou de substituição). Outra das preocupações que levou a estas pressões está relacionada com os problemas de durabilidade verificados nas estruturas de betão (SABIR et al., 2001).

O Metacaulino (MK) é um material pozzolânico, tendo sido incorporado pela primeira vez no betão da barragem de Jupia no Brasil em 1962. É obtido pela calcinação de argilas ricas em caulino a temperaturas entre 650°C e 800°C (PERA, 2001).

O contacto das estruturas de betão armado com cloretos, na forma de água do mar, de névoa salina ou de sal de degelo nas obras de arte, pode provocar danos graves devido à corrosão da armadura embebida no betão. A corrosão dos varões de aço carbono geralmente utilizado nas estruturas correntes provoca a sua expansão pelo elevado volume dos produtos de reação, levando à abertura de fendas e fragmentação do betão, podendo provocar graves danos estruturais (SONG et al., 2009).

O MK leva a uma refinação da estrutura do betão podendo ter um papel na proteção em relação à ação dos cloretos. Também a formação de sal de Friedel, originado pela presença de cloretos na matriz cimentícia do betão, pode ser potenciada pela presença de MK e assim evitar ou atrasar a propagação de cloretos até à armadura prevenindo a sua corrosão (BATIS et al., 2005, SAIKIA et al., 2006).

Este trabalho resulta da cooperação entre a Universidade de Aveiro (UA) e a Universidade Federal de Goiás (UFG). Genericamente pretendia-se estudar o comportamento do betão com MK, tendo-se na Escola de Engenharia Civil (EEC) da UFG orientado o estudo para a avaliação do desempenho do betão com MK na presença de cloretos, estabelecendo-se a conceção da pesquisa. O desenvolvimento das atividades foi assim realizado na EEC da UFG e na UA, como resultado da parceria entre as duas instituições.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é perceber o mecanismo que a adição de MK no betão tem na proteção quanto à ação de cloretos.

Este objetivo pode ser dividido em etapas começando por uma avaliação do papel do MK na difusão de iões cloreto pela matriz cimentícia, avaliando a estrutura interna de betões com MK e verificando o mecanismo de fixação de cloretos na forma de Sal de Friedel.

Procura-se também analisar o comportamento do betão com MK relativamente à durabilidade na presença de cloretos para betões na mesma faixa de resistência, percebendo se a diminuição de ligante, compensada pela presença de MK, atinge um desempenho melhor ou semelhante que a formulação de betão sem MK.

Serão analisadas 3 formulações de betão, uma mistura de referência (Mref) apenas com cimento Portland comum (CP) e duas misturas com substituição de cimento por MK, a primeira (M1) mantendo a mesma relação água/ligante (a/l) que Mref e a segunda (M2) diminuindo a quantidade de ligante, aumentando assim a razão a/l. Estas serão materializadas em provetes cilíndricos.

Ensaio de compressão permitirão avaliar a resistência à compressão proporcionada pelas diversas misturas e perceber se M2 está na mesma faixa de resistência de Mref. O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio avaliará a estrutura interna dos betões considerados. Para verificar qualitativamente e a profundidade da entrada de cloretos será aspergido Nitrato de Prata no interior de provetes cilíndricos previamente rompidos por compressão diametral. A Difração de Raios-x possibilitará conhecer os elementos cristalinos presentes na matriz cimentícia e a deteção de Sal de Friedel. A observação e análise de amostras por Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) permitirá conhecer a estrutura da pasta cimentícia e confirmar a presença de Sal de Friedel e outros elementos recorrendo ao mapeamento por espectroscopia de raios X (EDS).

1.3. Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em 7 capítulos. O 1º e presente capítulo refere-se à Introdução onde é apresentado o enquadramento do estudo efetuado, os objetivos e a estrutura da dissertação.

Os capítulos 2, 3 e 4 refletem o estado da arte da utilização do MK no betão. No capítulo 2 será introduzido o material MK, sendo o capítulo 3 dedicado à influência do MK

nas propriedades do betão, culminando o estado da arte no capítulo 4 onde é explorada a problemática dos cloretos no betão.

O procedimento experimental, materiais utilizados e ensaios realizados são descritos no capítulo 5.

A apresentação e análise de resultados são realizadas no capítulo 6, sendo as conclusões e as propostas para realização de trabalhos futuros apresentadas no capítulo 7.

2. O MATERIAL METACAULINO

2.1. Introdução

De acordo com Coutinho (1997) “As pozolanas são produtos naturais ou artificiais constituídos essencialmente por sílica e alumina que, apesar de não terem por si só propriedades aglomerantes e hidráulicas, contêm constituintes que às temperaturas ordinárias se combinam, em presença da água, com o hidróxido de cálcio e com os diferentes componentes do cimento, originando compostos de grande estabilidade na água e com propriedades aglomerantes. São substâncias dotadas de grande reatividade para o hidróxido de cálcio mas insolúveis e inertes na água.”

Podemos dividir as pozolanas em dois grupos atendendo à sua origem: pozolanas naturais e artificiais. As primeiras têm origem em rochas lávicas alteradas por meteorização. São provenientes de magmas geralmente ácidos, ricos em sílica, que arrefecendo rapidamente ficam num estado amorfo ou cripto-cristalino. Ao ser meteorizada a reatividade é potenciada. As pozolanas artificiais têm a sua origem no tratamento térmico de materiais de base siliciosa de forma a induzir a formação de sílica amorfa por cozedura. Esta deve ser específica para cada material e não ser realizada a uma temperatura demasiado alta que possa provocar a nucleação e cristalização. À semelhança dos materiais pozolânicos naturais o arrefecimento brusco promove a formação de matéria amorfa e com baixo grau de cristalinidade e assim mais reativa (COUTINHO, 1997, TAVARES, 2008, VELOSA, 2006).

A ação da temperatura provoca uma instabilidade da estrutura interna da rede cristalina dos materiais argilosos à custa da saída dos iões OH^- . Este fenómeno aumenta a porosidade da partícula e assim a superfície ativa (COUTINHO, 1997).

Velosa (2006) refere que “a norma ASTM C 618-01 divide as pozolanas em três classes diferentes: Classe N, Classe F e Classe C. A Classe N engloba pozolanas naturais (calcinadas ou não) tais como algumas terras diatomáceas, opala e sílex, tufos e cinzas vulcânicas ou pumitos (calcinados ou não) e vários materiais que necessitam de calcinação de forma a induzir propriedades satisfatórias, assim como algumas argilas e xistos. As Classes F e C são ambas relativas a cinzas volantes, englobando a Classe F cinzas produzidas a partir de antracite queimada ou carvão e a Classe C cinzas produzidas a partir de lignite ou carvão sub-betuminoso. Os materiais da Classe C têm algumas propriedades hidráulicas. Para se

inserir em cada uma das referidas classes os materiais devem adicionalmente cumprir os demais requisitos definidos na norma quanto às suas características.”

2.2. O Metacaulino

O MK é um material pozolânico com origem no tratamento térmico de argilas caulínicas a temperaturas geralmente compreendidas entre os 500°C e 800°C (SIDDIQUE et al., 2009). Tipicamente é constituído por 50-55% de SiO_2 e 40-45% de Al_2O_3 sendo altamente reativo (POON et al., 2001, SABRIA MALIKA MANSOUR, 2010).

Os principais produtores de caulino são os Estados Unidos da América, a Ásia, o Brasil e na Europa, o Reino Unido, a Alemanha e a República Checa. A produção mundial de caulino tem vindo a decrescer ao longo dos últimos anos (Figura 1), decréscimo esse contrariado um pouco pelo aumento de produção no E.U.A, na Ásia e no Brasil. Em Portugal, segundo dados da European Association of Mining Industries (EAMI) a produção passou de 180000 toneladas em 2004 para 170000 toneladas em 2005 tendo estabilizado nesse valor até ao ano de 2008 (EUROMINES, 2010, VELOSA, 2006).

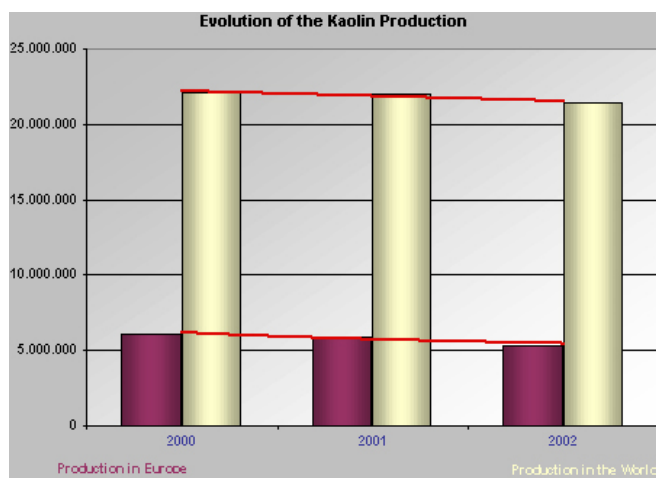


Figura 1. Produção de caulino em toneladas (EUROMINES, 2010)

2.3. Propriedades do Metacaulino

O MK tem 99,9% de partículas com tamanho $<16\mu\text{m}$ e com um tamanho médio de aproximadamente $3\mu\text{m}$ (SIDDIQUE et al., 2009).

É um material muito fino, com uma alta superfície específica, o que aumenta a reação pozolânica. A reatividade pozolânica pode ser medida pela “NP EN 196-5: Métodos de ensaio de cimentos. Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos”. Este procedimento mede o consumo de Ca(OH)_2 em cimentos pozolânicos com uma quantidade padrão de cimento e

pozolana. Aplicada ao MK, este foi classificado como um pozolânico ativo (CACHIM et al., 2010).

Na tabela seguinte são apresentadas as características físicas de um MK comercial (Tabela 1).

Tabela 1. Propriedades físicas de um MK comercial (Advanced Cement Technologies)

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>
Densidade Específica	2,60
Densidade a granel (g/cm ³)	0,3 a 0,4
Forma física	pó
Cor	Branco
Grau de brancura	79-82

Os valores da massa volúmica apresentados por Gruber et al. (2001) e por Poon et al. (2001) são semelhantes, respetivamente 2,50 g/cm³ e 2,62g/cm³.

Wild et al. (1996) apresentam uma análise comparativa do Cimento Portland Ordinário (CP) e do MK representada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição de Cimento e MK (WILD et al., 1996)

<i>Óxidos</i>	<i>CP (% em massa)</i>	<i>MK (% em massa)</i>
SiO ₂	20,2	52,1
Al ₂ O ₃	4,2	41,0
Fe ₂ O ₃	2,0	4,32
CaO	63,9	0,07
MgO	2,1	0,19
SO ₃	3,0	-
Na ₂ O	0,14	0,26
K ₂ O	0,68	0,63
TiO ₂	-	0,81
P.R.	2,81	0,6

Na Tabela 3, retirada de Badogiannis et al (2004), são apresentadas as características granulométricas de um MK pobre (MK) e de um MK comercial de alta pureza (MKC).

Tabela 3. Características de finura do metacaulino (BADOGIANNIS et al., 2004)

<i>Amostra</i>	<i>Parâmetros de finura</i>		
	<i>d₂₀ (µm)</i>	<i>d₅₀ (µm)</i>	<i>d₈₀ (µm)</i>
MK	13,6	7,5	3,4
MKC	10,3	5,1	1,9

2.4. Aplicações do Metacaulino

O MK tem diversas aplicações na produção de betão apresentadas por Siddique et al. (2009):

- Betão de alta performance, alta resistência e betão leve
- Betão pré-fabricado
- Fibrocimento
- Betão reforçado com fibras de vidro
- Argamassas, rebocos, material de reabilitação e de acabamento de piscinas

Siddique et al. (2009) apresenta um resumo das vantagens do uso de MK:

- Resistência à compressão e à flexão aumentadas
- Permeabilidade reduzida
- Aumento da resistência ao ataque químico
- Aumento da durabilidade
- Efeito da reação alcalis-sílica (RAS) reduzida
- Retração reduzida devido ao efeito de empacotamento das partículas, aumentando a densidade do betão
- Acabamento e trabalhabilidade aumentados
- Potencial para o aparecimento de eflorescências reduzido
- Melhorias no acabamento, na cor e na aparência

2.5. Produção de Metacaulino

Como já referido, o MK é obtido por calcinação de argilas ricas em caulino. Quando o processo é controlado termicamente dentro do intervalo 600-800°C e as argilas são altamente puras em caulinite obtém-se um MK de alta reatividade (MAR). O resultado deste processo é um alumino-silicato anidro ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) amorfo que se comporta como uma pozolana artificial de alta reatividade (RAMLOCHAN et al., 2000).

A temperatura a que se dá o tratamento térmico para obtenção de MK é de certa forma discrepante na literatura. Souza et al.(2005) e Siddique et al. (2009) referem o intervalo de 500 a 800°C. Sabir et al. (2001) enquadra a temperatura de calcinação entre os 600°C e os 900°C, enquanto Shvarzman et al. (2003) propõem um tratamento térmico controlado no intervalo 700-800°C.

Samet et al. (2007) observam que a temperatura ideal para a obtenção de material pozolânico se situa entre o final da desidroxilação e o início da recristalização. No seu

trabalho submeteram a argila a um tratamento térmico durante 5 horas no intervalo de temperaturas entre 600°C e 800°C. Foram realizados ensaios de Difração de Raios-x a 600°C, 700°C e 800°C. Notaram que os difractogramas para estas temperaturas são semelhantes, Figura 2. O tratamento térmico leva ao desaparecimento do pico relativo à caulinite, o aparecimento de uma fase amorfa (entre $2\theta=20$ e 30°) e ao surgimento de um pico relativo a illite. Concluem com estes resultados que a caulinite é transformada numa fase amorfa potencialmente reativa com a portlandite do cimento.

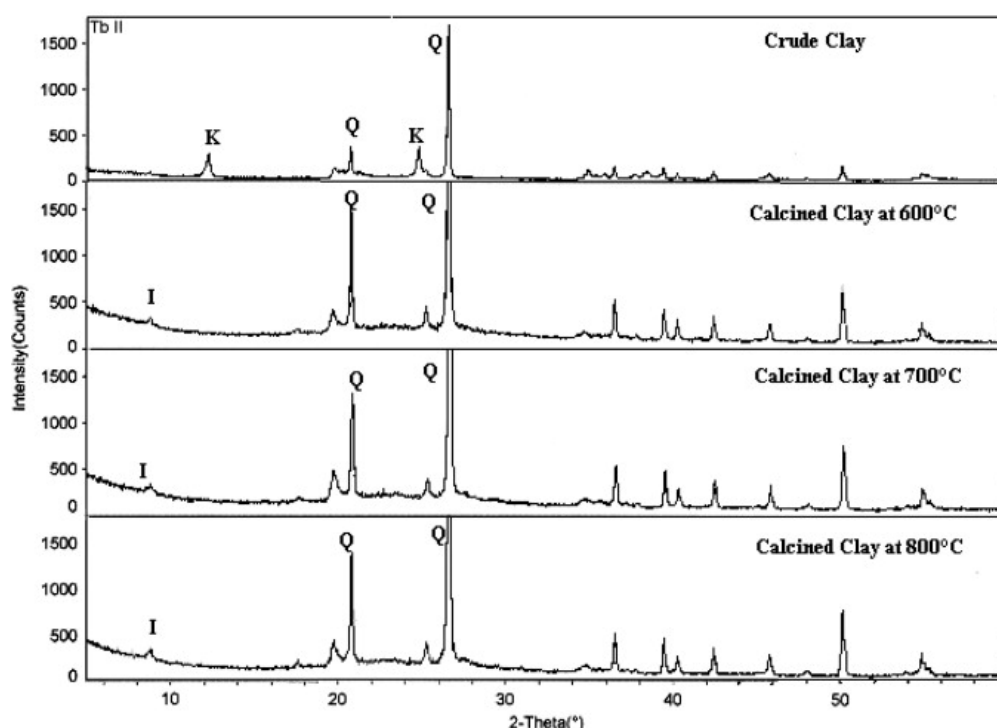
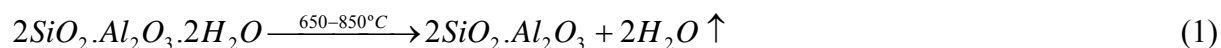


Figura 2. Difractogramas da argila em cru e das amostras calcinadas para temperaturas de 600, 700, 800°C. I: illite, k: kaolinite, Q: Quartz (SAMET et al., 2007)

Além do tratamento térmico, Souza et al. refere a moagem do material de modo a obter-se partículas inferiores a $5\mu\text{m}$ resultando, assim, num MK de alta reatividade. (SOUZA et al., 2005)

Kaloumenou et al. (1999) concluíram que o tamanho da partícula inicial do caulino (para a gama de finura estudada) não afeta a transformação da caulinite nem o comportamento pozolânico do material produzido. O uso de caulino esmagado é benéfico na medida que se pode aumentar a carga do forno. O processo de moagem é necessário, apenas, para reduzir o tamanho de partícula de metacaulinite, aumentando assim a sua superfície específica e consequentemente, a sua reatividade.

A reação da produção de MK através da caulinite altamente purificada dá-se de acordo com a equação (1) (ARIKAN et al., 2009).



Arikan et al (2009) referem que a principal vantagem no uso de MK em betões e cimentos é a sua alta atividade pozolânica, ou seja, a capacidade de reagir com $Ca(OH)_2$ (portlandite) libertado durante o processo de hidratação do cimento Portland (PC).

Na transformação térmica da caulinite são de grande influência parâmetros como a temperatura, a taxa e o tempo de aquecimento assim como os parâmetros de arrefecimento. Estes vão ter grande influência no processo de desidroxilação (SHVARZMAN et al., 2003).

O efeito do grau de desidroxilação/amorfização na atividade pozolânica da caulinite foi descrito por Shavarzman et al (2003). Mostrou-se neste trabalho que temperaturas de ativação abaixo dos $450^{\circ}C$ levam a um baixo nível de desidroxilação. Para temperaturas compreendidas entre $450^{\circ}C$ e $570^{\circ}C$ há um grande aumento na desidroxilação da caulinite, sendo o intervalo de temperaturas $570-700^{\circ}C$ onde se consegue a desidroxilação completa da caulinite. A desidroxilação é acompanhada com a amorfização da caulinite. Isto vai afetar a atividade dos aditivos. A atividade pozolânica é determinada pela quantidade de fase amorfa e pela desidroxilação da caulinite. Para um grau de amorfização de $\sim 55\%$ a caulinite já pode ser considerada como uma pozolana muito ativa. Estas conclusões podem ser interessantes para a indústria de produção que busca uma redução de energia na obtenção de MK (SHVARZMAN et al., 2003).

3. A INFLUÊNCIA DO METACAUINO NAS PROPRIEDADES DO BETÃO

3.1. Reação pozolânica do metacaulino

A principal reação ocorre entre o MK ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ou AS_2 e a portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou CH resultante das reações de hidratação do cimento em presença de água. Esta reação forma um gel de silicato de cálcio hidratado (CSH) junto com outros produtos cristalinos que incluem hidratos de aluminato de cálcio e hidratos de alumino-silicatos de cálcio (i.e. C_2ASH_8 , C_4AH_{13} e C_3AH_6). Os produtos cristalinos dependem principalmente da razão AS_2/CH e da temperatura de reação (SABIR et al., 2001). Se existirem carbonatos livres disponíveis também se podem formar carbo-aluminatos. Os níveis de substituição ótimos de cimento Portland (PC) por MK estão associados com as mudanças na natureza e proporção da temperatura dos produtos de reação (dependendo da composição) e do tempo de reação, que são formados no sistema PC-MK (SABIR et al., 2001).

A precipitação do CSH ocorre pela dissolução da pozolana em meio alcalino com a sua combinação com os iões Ca^{2+} presentes em solução (TAVARES, 2008).

A reação entre a sílica ativa e o hidróxido de cálcio pode ser descrita, de forma simplificada, pela equação(2)(3) seguinte (VELOSA, 2006):



A hidrólise do CH acontece de acordo com a equação (4):



Estudos mostraram que aumentos de resistência à compressão e diminuição de níveis de CH em betão endurecido são obtidos com argilas ricas em caulino (90%). Determinando o nível de reactividade pozolânico usando o teste Chapelle, o MK obtido sob condições apropriadas foi considerado uma pozolana eficiente. A Tabela 4 compara a reatividade do MK com outras pozolanas conhecidas como sendo a sílica de fumo (SF) e as cinzas volantes (FA). Estes valores variam de acordo com a reatividade inicial da pozolana. Os dados da Tabela 4

devem ser analisados com cuidado, dado que este teste é realizado a altas temperaturas e não nos dá informação acerca do comportamento à temperatura ambiente (SABIR et al., 2001).

Tabela 4. Atividade pozolânica de algumas pozolanas (SABIR et al., 2001, SIDDIQUE et al., 2009)

<i>Pozolana</i>	<i>SF</i>	<i>FA</i>	<i>MK</i>
Reatividade mg CH/g pozolana	427	875	1050

Poon et al. (2001) observaram que a extensão da reação pozolânica do MK era maior para 5% de substituição do que para 10 e 20%, concluindo que o maior grau de reatividade pozolânica em pastas de cimento para menores taxas de substituição pode ser atribuído à quantidade de CH disponível e consumido na reação.

Badogiannis et al. (2005) registaram a taxa de hidratação aos 7 dias de pastas de MK representada na Figura 3. Os resultados obtidos por este estudo mostram uma diminuição de CH nas amostras que continham MK, relativamente à amostra controlo de PC, devido à reação pozolânica.

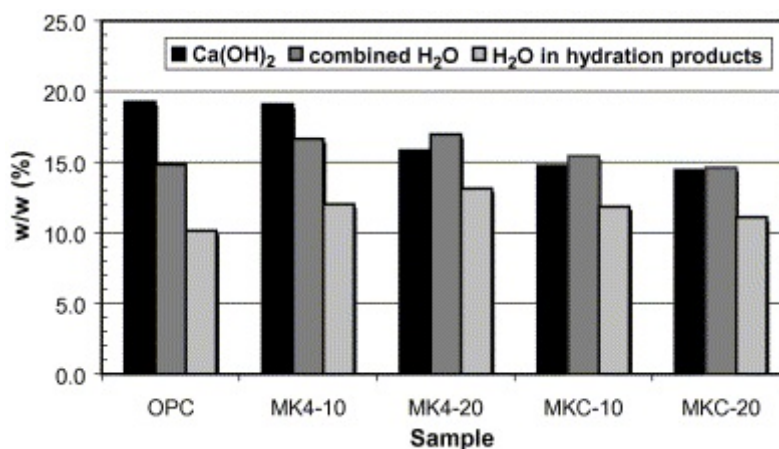


Figura 3. Quantidade de CH, água total e água em produtos de hidratação após hidratação durante 7 dias (BADOGIANNIS et al., 2005)

Wild et al. (1997) compararam a quantidade de CH presente em pastas cimentícias com 15% de substituição de cimento Portland (CP) por MK e de pastas apenas constituídas por CP e ao fim de um ano, a quantidade de hidróxido de cálcio presente nas pastas com MK continha ainda 50% de CH do CP. Sugere-se assim, que para haver um consumo de todo o CH deve-se aumentar o nível substituição.

Frías et al. (2001) estudaram a influência do MK na cinética da reação MK/cal e MK/PC. Observaram para o caso do MK que o C_2ASH_8 é detetado entre os 3 e 7 dias do tempo de cura e depende da quantidade de MK. Por conseguinte, o C_4AH_{13} é formado entre os 180 e 360 dias. Esta fase aparece apenas para teores altos de MK, principalmente para substituições de 25%. Abaixo dos 20% esta fase não é observada.

3.2. Comparação entre o metacaulino e outras pozolanas

A sílica vítrea nas pozolanas naturais é formada pelo rápido arrefecimento da lava derretida, que consiste normalmente em partículas esféricas. A estrutura amorfa das pozolanas artificiais como a cinzas volantes, a sílica de fumo ou as escórias de alto-forno, é também formada por arrefecimento rápido. No caso do MK a estrutura cristalina é quebrada pela calcinação a temperaturas que são, regra geral, menores que as necessárias para provocar a fase líquida e produzir vidro no arrefecimento (SABIR et al., 2001).

A reatividade pozolânica de argilas calcinadas está relacionada com a remoção de água das camadas de argila cristalinas produzindo uma fase amorfa ou semiamorfa com uma grande área superficial e alta reatividade química. A temperatura de calcinação depende da natureza do material argiloso e da energia necessária para libertar os iões hidroxilos. A moagem pode ser vantajosa para quebrar os aglomerados de partículas e expor mais superfície para as reações (SABIR et al., 2001).

A principal reação cimentícia é facilitada pela sílica amorfa produzindo sílica em solução na água presente nos poros, reagindo depois com o CH formando o gel CSH. A alumina em pH elevado é também dissolvida. Alguma vai ser incorporada no gel CSH, mas a maior parte reage formando fases CAH e CASH normalmente cristalinas. A taxa de dissolução depende da superfície específica, sendo este o principal fator diferenciador das diferentes pozolanas com respeito ao tempo necessário para aumentar a resistência do betão. As cinzas volantes (FA), devido à sua menor superfície específica, desenvolvem a curto prazo uma resistência menor do que a amostra de controlo. Isto deve-se à substituição do CP por FA e à mencionada menor superfície específica. Contudo, a longo prazo, com o aumento da sílica na solução, há uma produção de gel CSH adicional e consequente aumento na resistência. Pelo contrário, as partículas de sílica de fumo (SF) e MK são bastante finas, com uma superfície específica na ordem de 50 vezes mais do que as FA. Isto explica o rápido desenvolvimento de resistência a curto prazo nas misturas onde são incorporados MK e SF. A alta superfície específica do MK aumenta a necessidade de água e por conseguinte, para uma

dada razão A/L e taxa de substituição, diminui a trabalhabilidade, embora não de forma tão crítica como a SF. As FA melhoram a fluidez do betão, em parte devido à natureza esférica das suas partículas (SABIR et al., 2001).

De forma geral, é aceite que o uso de pozolanas para substituição parcial do CP no betão resulta num betão mais denso, com reduções na difusão de gases e iões e subsequente melhoria da durabilidade. Também, FA ultrafinas, SF e MK removem rapidamente muita da portlandite prejudicial quimicamente ativa. Os comportamentos contrastantes resultantes da adição das diferentes pozolanas a nível da trabalhabilidade e da resistência à compressão, levou a que se realizassem estudos de misturas ternárias com vista à combinação das diferentes propriedades benéficas das pozolanas (SABIR et al., 2001).

A principal diferença do MK para as restantes pozolanas é a sua elevada concentração em alumina, como apresentado por Poon et al. (2001) num trabalho onde estudam a taxa da reação pozolânica de pastas cimentícias com MK. As propriedades físicas e químicas dos materiais utilizados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades químicas e físicas de CP, MK, SF e FA (POON et al., 2001)

<i>Parâmetro</i>	<i>Cimento</i>	<i>MK</i>	<i>SF</i>	<i>FA</i>
SiO ₂ (%)	21,0	53,2	85-96	56,8
Al ₂ O ₃ (%)	5,9	43,9	-	28,2
Fe ₂ O ₃ (%)	3,4	0,38	-	5,3
CaO (%)	64,7	0,02	-	<3
MgO (%)	0,9	0,05	-	5,2
Na ₂ O (%)	-	0,17	-	-
K ₂ O (%)	-	0,10	-	-
TiO ₂ (%)	-	1,68	--	-
SO ₃ (%)	2,6	-	0,3-0,7	0,68
Perda ao rubro (%)	1,2	0,50	3,5	3,90
Densidade específica	3,15	2,62	2,22	2,31
Finura (<45 µm, %)	-	-	3-5	6,3
Superfície específica (cm ² /g)	3520	12680	-	3960

Comparando as pozolanas presentes no referido estudo, verificou-se que, inicialmente, a taxa de reação pozolânica era maior nas pastas cimentícias com MK. Esta alta reatividade inicial do MK foi atribuída ao seu conteúdo em Al₂O₃, que estão envolvidas da formação de aluminosilicatos de cálcio hidratados (C₂ASH₈, gehlenite) e uma pequena quantidade de C₄AH₁₃ cristalino (POON et al., 2001).

Poon et al. (2001), concluem que para idades jovens, a taxa de reação pozolânica e consumo de CH nas pastas cimentícias com MK foi superior relativamente às misturas com SF e FA. Consideram assim, que o MK usado era mais reativo que a SF e FA para relações A/L de 0,3.

3.3. A microestrutura do betão com metacaulino

A aplicação de partículas “superfinas” de MK resulta num efeito de microfiller melhorando assim o empacotamento da matriz cimentícia (ARIKAN et al., 2009) e aumentando a resistência do betão (TAVARES, 2008).

Khatib et al. (1996) analisaram a distribuição de poros e o seu tamanho em pastas de Cimento Portland Ordinário (CP) e MK. Prepararam pastas com 0, 5, 10 e 15% de MK com uma relação a/l constante de 0,55. Concluiu que a incorporação de MK nas pastas de cimento leva a um refinamento da estrutura dos poros. A proporção de poros com raio inferior a 20nm aumenta à medida que a percentagem de substituição de CP por MK também aumenta.

Frías et al. (2000) investigaram a influência do MK na microestrutura do betão, nomeadamente a capilaridade, a porosidade e também a possibilidade de estimar o grau de hidratação em misturas MK/CP. Dos cimentos analisados, observaram que a porosidade total diminui até aos 28-56 dias para todas as misturas. A partir desse período, a porosidade total aumenta para as misturas com MK em relação ao CP. A observação da capilaridade revelou um fenómeno semelhante. Neste caso, os valores obtidos para as misturas MK decresceu em relação à mistura apenas com CP. A maior evidência da influência do MK no refinamento da estrutura porosa foi detetada em poros com um raio inferior a 100 Å. Entre os 7-90 dias, a porosidade das misturas MK aumenta, enquanto as mistura CP mantém-se constante. Os resultados obtidos mostram a necessidade de adicionar pelo menos 15-20% de MK para obter uma melhoria relevante na porosidade reduzindo o diâmetro do poro e a porosidade do gel. A quantidade de CH medida mostra que o consumo total de MK (para 10% e 15% de substituição) ocorre aos 90 dias de hidratação. Foi apresentado um modelo para estimar o grau de hidratação através da quantidade de CH. Estes valores são afetados pelo hidróxido de cálcio e fases secundárias produzidas na reação pozolânica nas pastas. Encontrou-se uma boa relação estatística entre o grau de hidratação e a porosidade. Os melhores resultados obtêm-se usando os valores da porosidade do gel.

3.4. Influência nas propriedades do betão em estado fresco

Wild et al. (1996) estudaram as propriedades de betões com MK no estado fresco, representadas na Tabela 6. Foi observada uma redução nos valores de abaixamento e um aumento dos tempos de presa para betão com inclusão de MK (BROOKS et al., 2001) (Tabela 7). A substituição de CP por MK tornou as pastas menos fluídas para a mesma dosagem de superplastificante e a mesma razão A/L (LI et al., 2003).

Tabela 6. Trabalhabilidade de betões com MK (WILD et al., 1996)

<i>MK (%)</i>	<i>Superplastificante (%)</i>	<i>Abaixamento (mm)</i>	<i>Fator de compactação</i>	<i>Tempo de Vebe (Sec)</i>
0	0	5	0,81	26
5	0,6	10	0,84	15
10	1,2	15	0,88	10
15	1,8	25	0,89	9
20	2,4	75	0,89	7
25	3,0	75	0,89	4
30	3,6	90	0,90	5

Tabela 7. Trabalhabilidade e tempos de presa de betão MK (BROOKS et al., 2001)

<i>Misturas de betão</i>	<i>Abaixamento (mm)</i>	<i>Tempo de assentamento inicial (horas)</i>	<i>Tempo de assentamento final (horas)</i>
CP	100	5	7,7
MK5	30	6,42	8,82
MK10	20	6,98	9,42
MK15	5	6,45	9,31

Badogiannis et al. (2005) estudaram a necessidade de água e o tempo de assentamento de 5 tipos de cimentos contendo metacaulinos. A metacaulinite presente nos metacaulinos MK1, MK2, MK3 e MK4 (derivados de um caulino Grego pobre) eram, respetivamente, 36, 37, 71 e 49%. Usaram também um MK comercial (MKC) com 95% de pureza em metacaulinite. Concluíram que as misturas cimentícias com MK necessitavam de mais água do que as misturas puras em cimento. Observaram que o tempo de assentamento inicial e final dos cimentos com MK foram afetados pela quantidade de MK presente na mistura. Os cimentos com 10% de MK tiveram tempos de assentamento semelhantes aos do CP, enquanto para uma substituição de 20% de PC por MK houve um atraso no assentamento. A mistura MK4 foi a mais afetada nos tempos de assentamento (Tabela 8).

Tabela 8. Propriedades de cimentos MK (BADOGIANNIS et al., 2005)

<i>Amostra</i>	<i>Metacaulino (% em massa)</i>	<i>Necessidade de água (% em massa)</i>	<i>Tempo de assentamento (min)</i>	
			Inicial	Final
PC	-	27,5	105	140
MK1-10	10	29,0	75	130
MK2-10	10	29,0	85	130
MK3-10	10	32,0	105	160
MK4-10	10	32,5	155	180
MKC-10	10	31,0	95	130
MK1-20	20	32,0	105	160
MK2-20	20	31,5	110	165
MK3-20	20	38,5	120	160
MK4-20	20	41,0	205	230
MKC-20	20	37,5	140	170

Qian et al. (2001) observaram que a trabalhabilidade do betão é pouco influenciada para quantidades pequenas de MK (5%). Para taxas maiores de substituição, a trabalhabilidade pode ser controlada com a adição de superplastificantes.

Li et al. (2003) estudaram a possibilidade de se usarem escórias juntamente com MK para melhorar a fluidez. Observaram que os cimentos com MK tinham uma fluidez mais baixa que os cimentos CP para a mesma quantidade de superplastificante. Contudo, usando escórias ultrafinas podiam melhorar este parâmetro. Incorporando 10% de MK e 20-30% de escórias ultrafinas a fluidez do betão foi melhorada assim como a resistência à compressão aos 28 dias. O MK pode aumentar a necessidade de água e a perda de fluidez das pastas cimentícias, por seu lado, a escória pode retardar a reação de hidratação e prolongar o tempo de assentamento. Tanto os MK como a escória podem reagir com o CH libertado pela hidratação do clínquer do cimento e produzir gel CSH secundário. Este CSH vai melhorar a microestrutura da matriz da pasta ligante e assim melhorar as características macroscópicas do cimento. Análises de DRX mostraram que foi consumido mais CH quando adicionados os dois materiais.

3.5. Influência nas propriedades do betão em estado endurecido

3.5.1. Distribuição do tamanho dos poros

Como já referido no §3.3 a incorporação de MK nos betões leva a um refinamento da estrutura porosa (KHATIB et al., 1996) como se pode verificar na Tabela 9.

Tabela 9. Volume dos poros e % de poros pequenos em pastas contendo MK (KHATIB et al., 1996)

Idade (dias)	Volume dos poros (mm^3/g)				% de poros pequenos (raddi < 20 μm)			
	MK (%)				MK (%)			
	0	5	10	15	0	5	10	15
3	262,0	257,6	284,1	277,6	22,2	28,3	31,0	39,9
7	229,6	261,7	268,8	251,6	26,5	32,1	41,0	50,4
14	209,9	203,4	221,0	212,1	30,3	43,0	53,9	55,7
28	189,1	205,3	237,1	222,7	33,7	43,5	48,7	54,9
90	181,4	180,8	219,6	198,9	37,3	44,7	49,9	57,6

Poon et al. (2001) citando os trabalhos de outros autores concluem que a adição de MK tem um melhor contributo para as misturas cimentícias com uma razão A/L baixa do que para uma razão de A/L alta.

Os resultados do teste de porosimetria de mercúrio (MIP) apresentados na Tabela 10 mostram que a porosidade e a do tamanho médio de poros diminuem com o aumento do tempo de cura. As pastas contendo MK tinham uma porosidade e um tamanho médio de poros mais baixo. Isto indica que o MK usado neste teste era mais eficiente do que a SF no refinamento da estrutura porosa. As cinzas volantes (FA) tinham uma porosidade maior do que a amostra de controlo até aos 28 dias, mostrando uma menor atividade pozolânica. Demonstra-se assim um maior refinamento da estrutura porosa para as substituições com MK (POON et al., 2001).

Também Silva (2006) observou uma diminuição do tamanho dos poros ao longo do tempo. A velocidade de refinamento é muito rápida até aos 14 dias de cura. Após esse período o tamanho dos poros varia pouco.

Tabela 10. Diâmetro médio dos poros e porosidade de pastas cimentícias de controlo e com pozolanas (POON et al., 2001)

Mistura	Diâmetro médio dos poros ^a (μm)				Porosidade total (% v/v)			
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias
Controlo	0,0380	0,0371	0,0362	0,0348	20,11	17,99	15,58	14,04
5% MK	0,0357	0,0279	0,0257	0,0243	18,17	15,36	13,82	12,51
10% MK	0,0287	0,0251	0,0197	0,0186	16,84	15,18	12,37	11,68
20% MK	0,0204	0,0143	0,0122	0,0114	16,30	12,85	10,73	9,21
5% SF	0,0366	0,0370	0,0367	0,0349	18,72	16,83	14,53	13,84
10% SF	0,0353	0,0341	0,0325	0,0306	16,97	15,49	14,23	13,42
20% FA	0,0368	0,0356	0,0347	0,0339	22,35	18,59	15,62	13,82

^aMédia do diâmetro do poro = $4I_{tot}/A_{tot}$ onde I_{tot} é o volume da intrusão total de mercúrio e A_{tot} é a superfície total da poro onde mercúrio-intrudido.

3.5.2. Absorção de água

Khatib et al. (2004) analisaram a absorção de água (AA) por imersão e por capilaridade de betão com MK. Substituíram 20% PC por MK. Deste estudo concluíram que a substituição parcial de cimento por MK reduz a penetração de água no betão por capilaridade. Contudo, a absorção de água em imersão total é levemente aumentada em betões com MK. A absorção de água (por capilaridade e imersão total) é reduzida com a duração da cura para todos os betões com MK até aos 14 dias. Entre os 14 e 28 dias de cura há um ligeiro aumento na AA. Após os 28 dias não há mudanças significativas. A absorção por imersão parcial parece estar relacionada com o volume total de poros. Um aumento no volume total dos poros leva a um aumento na AA.

Abdul Razak et al. (2004) obtiveram resultados semelhantes no seu estudo verificando que a adição de MK e sílica fumo no betão decresce consideravelmente a superfície inicial de absorção, a absorção de água e a velocidade de absorção de água pelo betão quando comparada com a mistura de controlo de CP sem adições.

Courard et al. (2003) verificaram que a absorção de água aumentava com o aumento da quantidade de MK presente no betão para os 28 dias e 14 dias (Tabela 11).

Tabela 11. Absorção de água para argamassas com cimento CEM I 42,5, MK e caulino (COURARD et al., 2003)

<i>Material</i>	<i>Absorção de água (% massa)</i>		<i>Taxa de decréscimo</i>
	<i>Após 28 dias</i>	<i>Após 14 meses</i>	
CEM I 42,5	8,16	7,82	4,1
5% MK	8,39	8,04	4,1
10% MK	8,78	8,44	3,9
15% MK	9,71	8,77	9,7
20% MK	9,70	8,97	7,5
10% caulino	9,51	7,90	16,9

Outros autores mencionam que a carbonatação do betão influencia a velocidade de absorção de água. Provetes curados ao ar aumentaram a massa e diminuíram a velocidade de absorção como resultado da carbonatação da superfície (DIAS, 2000, KHATIB et al., 1995).

3.5.3. Resistência à compressão

A substituição parcial de CP por MK aumenta a resistência à compressão do betão. Wild et al. (1996) concluíram que o nível de substituição ótimo para se obter o máximo de resistência a longo prazo era de 20%. Li et al. (2003) observaram que o ganho de resistência máximo acontecia para uma substituição de 10%. Na Tabela 12, presente no trabalho de Brooks et al. (2001), é também demonstrada uma relação entre o aumento da resistência à compressão e a quantidade de MK no cimento.

Kim et al. (2007) observaram que a substituição de CP por MK podia levar a um ganho de 60 MPa em relação à resistência de cálculo. Esta melhoria aparenta não ser muito diferente para taxas de 10 e 15% de substituição, havendo uma diminuição da resistência para taxas de 20%. Aconselham assim a substituição de 10% atendendo ao custo elevado do MK.

Tabela 12. Trabalhabilidade e tempos de assentamento de betões com MK (BROOKS et al., 2001)

<i>Misturas de betão</i>	<i>Resistência à compressão (MPa)</i>
CP	87,0
MK5	91,5
MK10	104,0
MK15	103,5

Badogiannis et al. (2004) investigaram o efeito do MK na resistência à compressão do betão. Trataram termicamente um caulino grego pobre produzindo MK com partículas superfinais. Foi também usado um MK comercial (MKC) de alta pureza. Foram produzidas misturas de betão onde foi substituído cimento ou areia para percentagens de 10% e 20% em

peso da mistura de controlo. O desenvolvimento da resistência foi analisado através do fator de eficiência k (k -value). Este foi definido como a razão entre a massa de cimento e a massa de MK quando têm um efeito equivalente na razão água-cimento. A resistência à compressão de um betão PC pode ser estimada através da seguinte equação (5):

$$f_c = K \left(\frac{1}{W/C} - a \right) \quad (5)$$

onde f_c é a resistência à compressão do betão com cimento Portland (MPa); W é a água na mistura inicial de betão (kg/m^3); C é a quantidade de cimento no betão (kg/m^3); K é um parâmetro dependente do tipo de cimento (MPa); e a é um parâmetro que depende principalmente do tempo de cura. No caso de betões com MK, a expressão (6) pode ser usada. Esta envolve o conceito do k -value.

$$f_c = K \left(\frac{1}{W/(C+kP)} - a \right) \quad (6)$$

onde P é a quantidade de MK presente no betão (kg/m^3) e k é o k -value.

Badogiannis et al. (2004) concluíram que o MK produzido teve um comportamento semelhante ao MKC em relação ao desenvolvimento da resistência à compressão. Quando o MK substitui o agregado fino é conseguida uma melhor resistência para todas as idades de cura até aos 90 dias. Quando o MK substitui o ligante, o efeito positivo começa geralmente a partir de 2 dias. Ambos os metacaulinos apresentaram altos k -values (perto de 3,0 aos 28 dias) e são caracterizados como materiais pozolânicos altamente reativos que podem levar à produção de betão com desempenhos excelentes.

Badogiannis et al. (2005) estudaram a resistência à compressão de 5 metacaulinos até aos 180 dias. Estes tinham graus de pureza de 36, 37, 71 e 49% e ainda um outro MK comercial com 95% de pureza. Os resultados obtidos mostraram que os MK derivados de caulinos gregos pobres conseguem um comportamento semelhante aos metacaulinos comerciais em termos de resistência à compressão, aos tempos de assentamento e à hidratação. Os metacaulinos tiveram um efeito muito positivo na resistência do cimento após 2 dias e especificamente aos 28 e 180 dias. Concluíram, baseando-se nas propriedades mecânicas e físicas dos cimentos MK, que a taxa de substituição de 10% é mais favorável que 20% p/p.

Poon et al. (2006) investigaram a resistência à compressão de betões com substituição de 5, 10, 20% p/p de cimento por MK para razões a/l de 0,3 e 0,5. Para as idades de 3, 7, 28 e 90 dias as misturas contendo MK revelaram sempre uma maior resistência à compressão do que a mistura de controlo (Tabela 13).

Tabela 13. Resistência à compressão de betão de controlo e misturas de MK (POON et al., 2006)

a/l	Mistura	Resistência à compressão (MPa)			
		3 dias	7 dias	28 dias	90 dias
0,3	Controlo	68,5	81,1	96,5	102,5
	5% MK	73,0	88,2	103,6	112,9
	10% MK	85,9	99,8	116,8	120,3
	20% MK	70,8	87,6	99,6	113,8
0,5	Controlo	28,6	41,2	52,1	60,4
	5% MK	32,6	45,9	57,1	66,5
	10% MK	40,4	55,2	66,2	71,6
	20% MK	30,0	43,2	58,4	69,1

Jin et al. (2003) analisaram a contribuição da adição de sílica fumo, escória, cinzas volantes e MK no comportamento mecânico de betões jovens. Concluíram que a incorporação de MK melhora o desenvolvimento da resistência e do módulo de elasticidade de betões jovens e ainda que, destas adições, o MK é o que proporciona a obtenção de melhores propriedades mecânicas nos betões jovens.

Qian et al. (2001) observaram que a resistência à compressão aumenta substancialmente com a quantidade de MK nos betões para substituição de 0-15% p/p. Aos 3 dias a resistência das misturas com 10% e 15% de MK é superior à mistura controlo para os 28 dias. Isto confirma que o MK tem uma influência pronunciada na resistência inicial, para jovens idades.

Wild et al. (1996) referem as razões pelas quais o MK melhora a capacidade resistente do betão à compressão. São elas, o efeito de *filler* que é imediato, a aceleração da reação de hidratação do CP que ocorre nas primeiras 24h e a reação pozolânica que tem o seu máximo nos primeiros 7-14 dias para todos os níveis de MK entre os 5% e 30% (substituições em massa).

Abdul Razak et al. (2005) apresentaram um modelo matemático para estimar a resistência à compressão para betões de alta resistência, incorporando materiais pozolânicos, baseado na resistência de betão de controlo realizado com CP. A precisão do modelo aumenta com o tempo de cura do betão. Para os 28 dias, a resistência estimada de 97% dos valores estimados estava dentro do intervalo $\pm 5\%$ do valor real.

Samet et al. (2007) chamam a atenção para o facto de que para argilas com alta fração de materiais não argilosos o aumento da substituição de cimento por MK leva a uma diminuição da resistência à compressão, explicando isto com o facto destes materiais não argilosos atuarem como diluentes.

Poon et al. (2003) estudaram a performance do betão com MK a altas temperaturas. Submeteram 8 amostras de betão normal e 8 amostras de betão de alta resistência incorporando 0%, 5%, 10% e 20% p/p de MK até 800°C. Para temperaturas até aos 200°C o betão com MK teve ganhos de resistência, a partir daí ocorreram perdas mais significativas comparativamente com as amostras de Sílica de Fumo (SF), cinzas volantes (FA) e cimento Portland ordinário (CP). Foram observadas fragmentações explosivas, quer no betão normal, quer no betão de alta resistência, aumentando de frequência com o teor em MK. A única exceção a este comportamento, foi a mistura com 5% de MK que conseguiu uma melhor performance comparativamente com os betões com CP puro e SF, não se verificando fragmentação.

3.5.4. Resistência à tração e à flexão

Qian et al. (2001) analisaram a resistência à tração e flexão para substituições em massa de 0,5,10,15%. Para a flexão a substituição de 5% tem pouco impacto na resistência do betão. Contudo, para 10 e 15% acontecem ganhos de resistência de 32 e 38% respetivamente. Conseguem-se, assim, ganhos significativos para os níveis de substituição de 10-15% de cimento por MK. Os ganhos de tração aumentam sistematicamente com o aumento do nível de substituição de MK.

3.6. Durabilidade

3.6.1. Reação alcalis-sílica

Aquino et al. (2001) estudaram a influência da adição de sílica de fumo (SF) e MK de alta reatividade (MAR) na química da reação alcalis-sílica (RAS). Os testes confirmaram que o MAR e a SF reduzem a expansão por RAS.

A incorporação de MAR para substituir parcialmente o cimento entre os 10% e 15% pode ser suficiente para controlar a expansão devida à reação alcalis-sílica no betão dependendo da natureza do agregado. A quantidade de MAR para controlar a expansão a 2

anos de $<0,04\%$ foi determinada entre os 10% e 15%. O mecanismo pelo qual o MAR inibe a expansão devida à RAS aparenta ser por retenção dos alcalis pelos hidratos suplementares e consequente decréscimo do pH nas soluções dos poros (RAMLOCHAN et al., 2000).

Silva (2006) refere que os betões com MK permitiram inibir completamente a expansão decorrente da reação alcalis-sílica (RAS). Este comportamento associa-se essencialmente ao consumo de hidróxido de cálcio na reação pozolânica. A alta reatividade do MK permite justificar este comportamento na inibição da RAS e evidenciar o papel do CH no mecanismo da RAS.

Não se confirmam que os fatores relacionados com a possível redução de mobilidade iónica ou da absorção de alcalis pelo CSH formado em resultado da utilização de MK, sejam determinantes no mecanismo inibidor da RAS. O ião cálcio tem um papel determinante na RAS, daí que a sua eliminação da solução intersticial do betão por via da reação pozolânica seja o fator essencial para a redução ou eliminação do risco de desenvolvimento da RAS do betão (SILVA, 2006).

3.6.2. Permeabilidade aos cloretos

O uso apropriado de materiais pozolânicos pode aumentar significativamente a durabilidade a longo prazo do betão. Foi demonstrado que o uso moderado (8-12%) de MK de alta reatividade (MAR) pode aumentar de forma significativa a resistência à penetração de iões cloreto. O nível de redução, comparativamente com as amostras de controlo, foi de 50% e 60% para as misturas de 8% e 12% de MAR, respetivamente. Estas reduções podem vir a ter um efeito significativo na vida em serviço do betão em ambientes ricos em cloro (GRUBER et al., 2001).

Poon et al. (2006) estudaram a penetrabilidade do betão pelos cloretos com MK com razão a/l de 0,3 e 0,5. Ambos os betões com MK demonstraram uma penetração iões mais reduzida que a mistura de controlo. Com a razão $a/l=0,3$, a substituição com melhor performance é a de 10% p/p de MK. Para $a/l=0,5$ a melhor taxa de substituição foi de 20% p/p (Tabela 14). Fenómenos semelhantes foram observados por Badogiannis et al. (2009).

Tabela 14. Permeabilidade dos cloretos em betões de controlo e com MK(POON et al., 2006)

<i>a/l</i>	<i>Mistura</i>	<i>Total de carga passada (Coulombs)</i>			
		3 dias	7 dias	28 dias	90 dias
0,3	Controlo	2461	2151	1035	931
	5% MK	1327	1244	862	646
	10% MK	417	347	199	135
	20% MK	406	395	240	124
0,5	Controlo	5312	4054	2971	2789
	5% MK	4215	3765	2079	1065
	10% MK	1580	1247	918	752
	20% MK	751	740	640	580

Carasek et al. (2011) verificaram a capacidade do ensaio AASHTO T277, normalizado pela ASTM C 1202, de avaliar a durabilidade do betão exposto aos cloretos. Neste procedimento foram usados várias formulações de betão, assim como várias adições minerais. Demonstrou-se que o MK, assim como outras adições minerais, são eficazes na redução da permeabilidade aos cloretos nos diferentes betões analisados.

3.6.3. Resistência aos sulfatos

Arikan et al. (2009) investigaram o efeito da substituição de cimento Portland (CP) por MK na durabilidade do betão atacado por sulfatos. O ataque dos sulfatos leva à expansão, fissuração e detioração de variadas estruturas expostas a ambientes ricos em sulfatos. O grau do ataque por sulfatos foi medido por expansão de prismas de betão, pela redução da resistência à compressão de cubos de betão e por inspeção visual de fissuras. A resistência do betão aos sulfatos foi melhorada com o aumento da quantidade de MK. O betão de controlo não foi durável ao ataque de sulfatos. A resistência aos sulfatos para uma razão $a/l=0,5$ foi mais alta do que para $a/l=0,6$. Betão contendo 10% e 15% de MK de substituição mostrou excelente durabilidade ao ataque dos sulfatos.

Khatib et al. (1998) estudaram o efeito do MK na resistência aos sulfatos de argamassas. A substituição parcial de cimento por MK em dois tipos de cimento (com grande quantidade de C_3A e C_3A intermédio) provocou uma diminuição da expansão das argamassas com o aumento da quantidade de MK (5-20%).

3.6.4. Resistência à corrosão, fluência e retração

O uso de MK como substituinte do cimento 10% p/p ou como substituinte da areia até 20% p/p, melhoram o comportamento à corrosão dos provetes de argamassa. Percentagens de substituição mais altas diminuem a resistência à corrosão (BATIS et al., 2005).

Oliveira et al. (2007) avaliaram o desempenho do betão quanto à corrosão da armadura após submissão a um ataque em solução de cloretos durante 9,5 meses. Estudaram-se betões com a/l de 0,40 e 0,55, avaliando-se a adição de sílica de fumo, cinza volante e MK. No caso do MK foram estudados 3 teores de substituição em massa de cimento: 10%, 20% e 30%. Monitorizou-se a corrosão por técnicas eletroquímicas. O melhor desempenho relativo aos parâmetros da corrosão (velocidade de corrosão mais baixa, maior tempo de despassivação, mais resistência de polarização) e resistividade mais alta, resultou da adição de sílica fumo e de MK. O teor de substituição de cimento por MK que resultou num melhor desempenho foi de 10%.

Brooks et al. (2001) analisaram o efeito do MK na deformação e na retração de misturas de betão contendo 0%, 5%, 10% e 15% de MK em substituição de massa de CP. Os resultados mostraram que a retração autogénea do betão com idades jovens diminuiu com o aumento da taxa de substituição. A partir das 24h o efeito inverte-se e a retração aumenta com o aumento da quantidade de MK. A inclusão de MK reduziu a fluência do betão, podendo isto ser atribuído a uma estrutura porosa mais densa, uma matriz cimentícia mais forte e uma melhor interface pasta/agregado como resultado da formação adicional de fases hidratadas das reações pozolânicas secundárias do MK e do seu efeito de *filler*. A fluência específica aos 200 dias também foi reduzida.

Gleize et al. (2007) por seu lado observaram que a retração autogénea de pastas CP-MK com a/l de 0,3 e 0,5 diminui à medida que o nível de substituição do cimento por MK aumentou (5%, 10%, 15% e 20%). Não se observou expansão das pastas em idades jovens. A aparente contradição destes resultados e de outros já apresentados pode ser devida às diferenças nas composições do MK e do CP. Concluíram também, que uma parte significativa da redução de retração se deve à reação pozolânica do MK em pastas CP-MK.

4. A PROBLEMÁTICA DOS CLORETOS NO BETÃO

A presença iões cloreto (Cl^-) no betão armado é um dos fatores que contribui para a degradação de estruturas, principalmente em ambientes marinhos. Estes iões penetram no betão essencialmente por absorção capilar ou por difusão. Isto acontece por contacto direto com a água do mar ou por exposição à névoa salina (MALHEIRO et al., 2011).

O aço presente no betão armado está protegido da corrosão por uma camada fina de óxido de ferro. Os produtos de hidratação do betão, hidróxido de cálcio, sódio e o potássio, tornam os poros capilares bastante alcalinos, com um pH típico entre 12,5 e 13,5. Isto produz um filme passivo no aço carbono embebido no betão. Se esta camada se mantiver inalterada, a corrosão não ocorrerá mantendo-se as estruturas duráveis quase indefinidamente. Contudo, mesmo que apenas uma pequena concentração de iões cloreto consiga chegar à armadura, pode desencadear um processo destrutivo de corrosão (CHUDEK et al., 2000, PACK et al., 2010).

O processo de corrosão envolve a quebra da camada passiva de proteção levando ao aumento da secção dos varões de aço como resultado do volume elevado dos produtos de corrosão. Isto leva a abertura de fendas e fragmentação do betão e consequente diminuição perigosa de rigidez estrutural (SONG et al., 2009).

Quando os iões cloreto entram em contacto direto com a camada passiva da armadura, destroem-na ativando a superfície do aço formando um ânodo, enquanto a camada passiva torna-se um cátodo. Para causar dano, os iões cloreto devem estar em contacto direto com o aço da armadura, o que normalmente não acontece com as estruturas modernas devido à camada de recobrimento, devendo, por isso, existir um movimento de cloretos da superfície para o interior do betão. Este movimento pode ser representado por uma frente de cloretos. Quando monitorizada em relação à posição do aço de reforço, este pode ser um indicador da durabilidade de uma estrutura (MCPOLIN et al., 2005).

McPolin et al. (2005) define a entrada de iões cloreto por três mecanismos: absorção, permeabilidade e difusão. Outros autores, como Song et al. (2008) acrescentam ainda o fluxo induzido por pressão e um fenómeno onde a absorção de água e a difusão do vapor de água são combinados.

A difusão é tida como o principal processo de transporte de iões cloreto para o interior do betão. Contudo, se o recobrimento for pouco espesso, a absorção capilar pode ser o mecanismo dominante (JAIN et al., 2011, SONG et al., 2008).

Para avaliar a penetração de iões cloreto de betões existem vários testes, podendo estes ser divididos em duas categorias: uma em que o transporte é lento, dado por gradientes de concentração, envolvendo a saturação do betão e outra em que o transporte de iões cloreto é acelerado por campos elétricos. Testes acelerados de permeabilidade (ASTM C 1012) e o teste de migração (NT Build 492) caem na segunda categoria. Estes são usados com frequência para determinar os parâmetros de transporte de iões cloreto nos betões (JAIN et al., 2011).

4.1. Difusão de cloretos

A difusão é um processo pelo qual os iões ou moléculas se movem de um local com maior concentração para menor concentração, sendo o principal mecanismo de transporte de iões cloreto no betão quando não existe campo elétrico aplicado (SONG et al., 2008). Estando o betão saturado, os iões cloreto penetram por difusão iónica devido ao gradiente entre a superfície exposta e solução dos poros da matriz cimentícia (MARTÍN-PÉREZ et al., 2000).

Este processo é frequentemente descrito como a primeira lei de Fick (expressão (7)) para a difusão onde J_c representa a taxa de transferência de iões cloreto através de um plano perpendicular à direção da difusão sendo proporcional ao gradiente de concentração $\partial C_f / \partial x$,

$$J_c = -D_c \cdot \omega_e \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} = -\overline{D_c} \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} [kg/(m^2 \cdot s)] \quad (7)$$

onde J_c é o fluxo de iões cloreto devido à difusão ($kg/m^2 \cdot s$), D_c é o coeficiente de difusão efectivo quando a concentração é expressa em quilograma por metro cúbico de betão (m^2/s), $\overline{D_c}$ é o coeficiente efectivo de difusão expresso em quilograma por metro cúbico da solução dos poros (m^2/s), ω_e é o conteúdo de água evaporável (m^3 de água evaporável / m^3 de betão) e C_f representa a concentração de iões cloreto livres (kg/m^3 de solução presente nos poros) a uma profundidade x (m). O sinal negativo da equação (7) indica que a difusão ocorre no sentido oposto ao aumento da concentração. Assume-se que a água em que a difusão ocorre é igual a ω_e (MARTÍN-PÉREZ et al., 2000).

Estabelecendo que a massa de cloretos no betão saturado se conserva resulta em:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = -\frac{\partial J_c}{\partial x} [kg/(m^3 \cdot s)] \quad (8)$$

onde C_t é a concentração total de cloretos (kg/m^3 de betão) e t é o tempo (s). Substituindo (7) em (8), a equação que governa o mecanismo de transporte de iões cloreto no betão (2ª lei de Fick) é dada por:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_c \cdot \omega_e \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) [kg/(m^3 \cdot s)] \quad (9)$$

A expressão (9) representa a alteração da concentração total de cloretos com o tempo $\partial C_t / \partial t$ em função do gradiente espacial de cloretos livres $\partial C_f / \partial x$ (MARTÍN-PÉREZ et al., 2000).

Considerando uma dimensão num meio semi-infinito, é utilizada habitualmente uma solução de função de erro para a segunda lei de Fick da seguinte forma:

$$C(x, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (10)$$

onde D é o coeficiente de difusão (m^2/s), t é o tempo de exposição (s), $C(x, t)$ representa a concentração de cloretos a profundidade x após o tempo t (kg/m^3), C_s é a concentração de iões cloreto à superfície e erf é a função complementar de erro de Gauss. O D real pode ser obtido usando expressão (10) se o betão for idealmente homogéneo como meio de transporte, D e C_s contantes no tempo e os iões cloreto não reagirem com a matriz cimentícia ou a fixação de cloretos for constante (SONG et al., 2008).

A capacidade dos materiais cimentícios em fixar cloretos reduz substancialmente a taxa de transporte dos iões cloreto no betão. Também a capacidade de fixação aumenta com o aumento da concentração de cloretos na solução dos poros, assim, à medida que os iões Cl^- difundem pelo betão, também a capacidade de fixação dos hidratos do cimento aumenta. Isto leva a que, inicialmente, a superfície em contacto direto com água do mar demonstre o nível alto de cloretos ligados (BAI et al., 2003).

Com a substituição de cimento por materiais pozolânicos, como o MK, podia-se esperar que a taxa de fixação pudesse diminuir. Isto acontece num momento inicial, mas com o avanço da reação pozolânica esta taxa iguala-se ao betão com CP podendo mesmo ultrapassar o desempenho deste. Contudo existe um limite para o qual a substituição deve ser feita com

consequência de uma diminuição da capacidade de fixação. Além do fenómeno de fixação, a reação pozolânica nos poros da pasta cimentícia vai refinar e segmentar os poros o que dificulta a difusão (BAI et al., 2003).

4.2. A utilização de metacaulino

A difusão de cloretos através do betão depende, principalmente, da microestrutura do betão/argamassa e da capacidade de fixação de iões cloreto (HOSSAIN et al., 2004, ZIBARA et al., 2008). A influência dos agregados na difusão dos iões cloreto foi também estudada por Hobbs (1999) estabelecendo relações para quando os agregados são o fator dominante.

A utilização de materiais pozolânicos como o MK e as cinzas volantes podem reduzir a penetração de cloretos para o interior do betão, melhorando a microestrutura e a capacidade de fixação de cloretos (BATIS et al., 2005, SAIKIA et al., 2006).

Para misturas de cimento Portland comum, o principal mecanismo de fixação de cloretos é a formação de sal de Friedel e complexos relacionados devido aos aluminatos. Nas misturas com matérias cimentícios suplementares, como o MK, acredita-se que a capacidade de fixação é função do conteúdo de aluminatos (ZIBARA et al., 2008).

A forma como o MK afeta a microestrutura e a porosidade foi já discutida em §3.3 e §3.5.1.

Estudos demonstraram que as misturas MK-CP podem fixar quantidades significativas de cloretos dissolvidos na água presentes nos poros com uma redução relativamente pequena do pH devido à formação de sal de Friedel. O MK remove cloretos e hidróxidos do betão mantendo um relação $[Cl^-/OH^-]$ baixa, o que é importante sob o ponto de vista da corrosão (COLEMAN et al., 1997, SAIKIA et al., 2006).

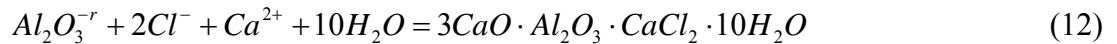
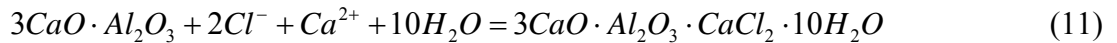
Bai et al. (2003) em análises de porosimetria de mercúrio demonstraram que a utilização de MK leva a um refinamento da estrutura de poros, reduzindo assim a taxa de difusão de cloretos no betão.

4.3. Sal de Friedel

O principal componente do CP que reage quimicamente e mais rapidamente com os iões cloreto é o aluminato tricálcico (C_3A). O produto desta reação é conhecido como sal de Friedel (Fs) e a sua composição é: $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$. Assim, CP com um grande teor em C_3A é recomendado para garantir a integridade do aço do betão armado exposto a ambientes ricos em cloretos (TALERO et al., 2011).

O sal de Friedel pertence a uma família de compostos geralmente conhecidos como aluminatos de cálcio ou fases de ferrite de hidratos monosubstituídos (AFm). Estes compostos tendem a cristalizar como placas de cristais de formato hexagonal (BOTHE et al., 2004).

O estudo recente de Talero et al. (2011) demonstrou que a formação de sal de Friedel de misturas de CP/pozolana está principalmente relacionada com o teor em alumina reativa de cada pozolana. A formação de *Fs* acontece devido ao teor em alumina da pozolana assim como do C₃A do cimento. Foi demonstrado que a taxa de formação de *Fs* devido à alumina reativa é muito maior que a referente ao C₃A, estabelecendo-se assim, *Fs* de formação rápida no primeiro caso, sendo, o resultante do C₃A do cimento considerado de formação lenta. São apresentadas as expressões que representam as reações destes dois diferentes processos, a equação (11) representa a formação de *Fs* pelo C₃A e a equação (x) demonstra a formação de *Fs* pela alumina reativa $Al_2O_3^{-r}$.



Foi demonstrado que a taxa de formação de *Fs* devido à alumina reactiva é muito maior que a referente ao C₃A.

Jones et al. (2003) concluem que até aos 50 dias, o principal mecanismo de formação de *Fs* é a troca iónica entre os cloretos e as iões hidróxido presentes na alumina AFm. A partir desta idade, a precipitação é o processo dominante. Concluem, também, que a mistura de CP com MK aumenta a razão entre alumina AFm e a etringite (AFt) e por consequência aumenta os potenciais locais de fixação para os cloretos.

Bothe et al. (2004) prepararam uma série de lamelas contendo sal de Friedel em equilíbrio com outros sólidos incluindo Al(OH)₃, Ca(OH)₂ e 3CaO·Al₂O₃·6H₂O. A fase sólida extraída de uma das preparações mostrou, através de difração de raios-x, ser uma fase pura Cl-AFm. Este difratograma é apresentado na figura seguinte.

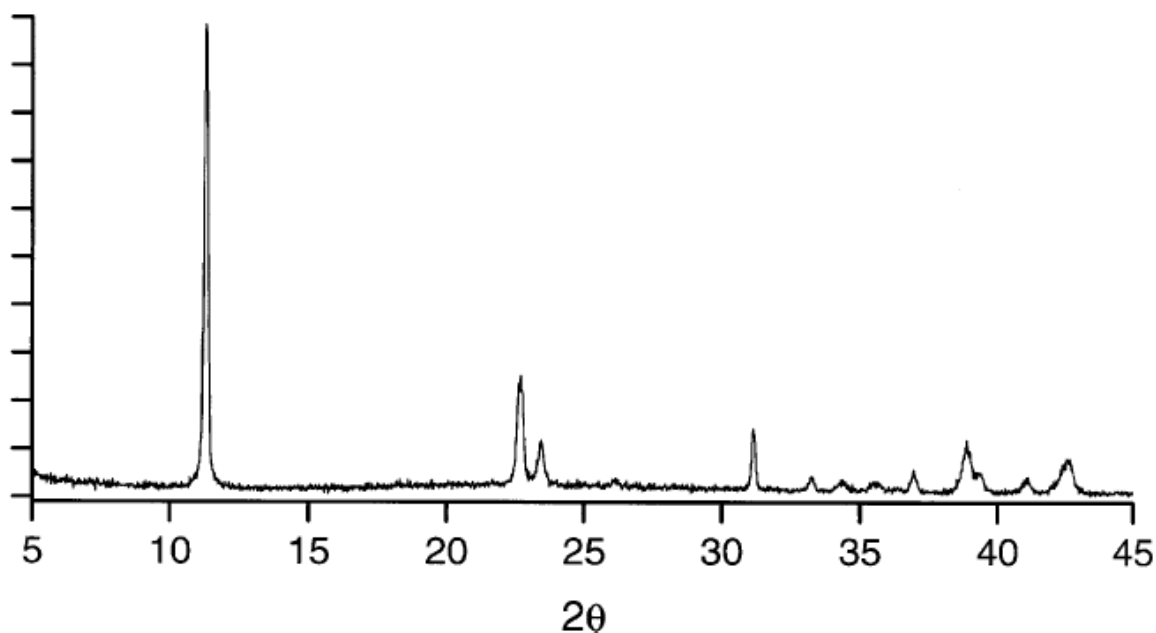


Figura 4. Difratograma da amostra de sal de Friedel

Estes autores concluem também que a formação de sal de Friedel em presença do C_3AH_6 atua como um fixador do excesso de cloretos.

Num estudo recente onde é analisado o efeito de materiais cimentícios suplementares na fixação de cloretos na pasta endurecida de cimento realizado por Thomas et al. (2011), é concluído que materiais com a quantidade suficiente de alumina melhoram a capacidade de fixação de cloretos principalmente por formação de Sal de Friedel. Há libertação de alguns iões cloreto fixados pelas pastas inicialmente expostas a altas concentrações de cloretos quando expostas em ambientes livres de cloretos. Apesar disso, uma parte significativa de cloretos mantem-se ligada. Sugere-se a formação de Sal de Kuzel à custa do Sal de Friedel neste processo de exposição a solução livre de cloretos.

Nas figuras seguintes (Figura 5 e Figura 6) estão representados difratogramas de raios-x retirados do estudo referido anteriormente. Neles é possível observar a presença de Sal de Friedel e o aparecimento de Sal de Kuzel.

A Figura 5 demonstra a formação de sal de Friedel de várias misturas, MK, cinzas volantes (FA), sílica fumo (SF) e cimento Portland comum (CP). É assim demonstrado que a adição dos materiais cimentícios suplementares promove a formação de sal de Friedel. Existe uma correlação entre a presença de alumina e a capacidade de fixação de iões cloreto, especialmente quando as concentrações de cloretos aumentam, para relações $a/l=0,5$. O MK, tendo aproximadamente 45% de Al_2O_3 na sua constituição, promove um maior aumento na capacidade de fixação de cloretos (THOMAS et al., 2011).

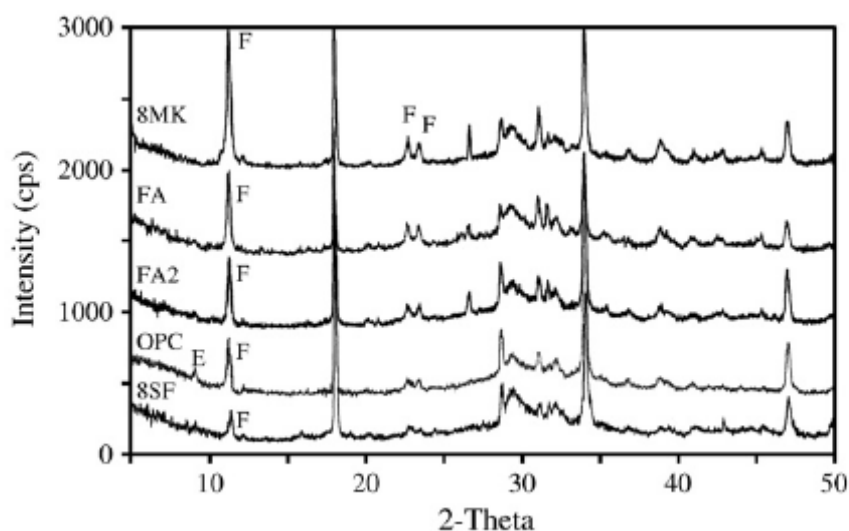


Figura 5. Difração de Raios-x para as pastas atacadas por imersão em NaCl (3M) ($a/l=0,5$, $T=23^\circ$) F= Sal de Fridel (THOMAS et al., 2011)

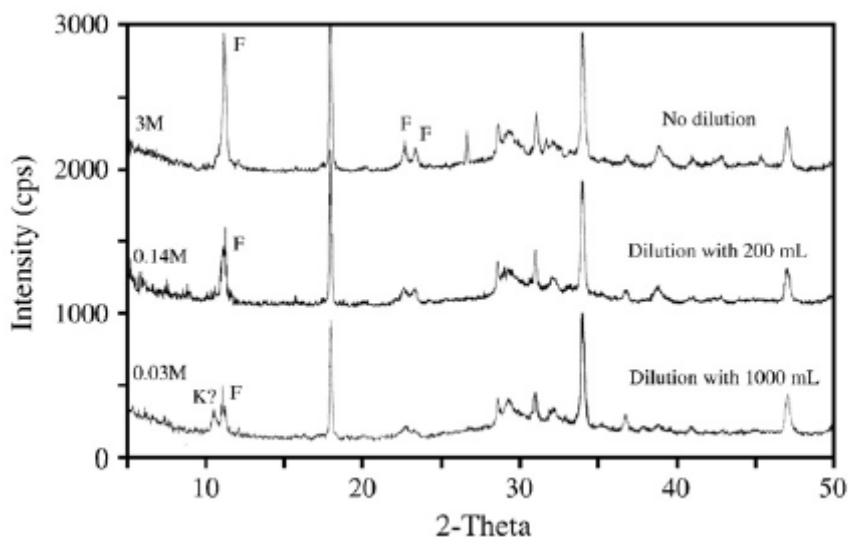


Figura 6. Difração de Raios-x para pastas com MK após imersão em solução de NaCl (3M) seguido por imersão em diferentes volumes de solução livre de cloretos ($a/l=0,5$, $T=23^\circ$) F=Sal de Friedel, K?=Sal de Kuzel

4.4. Disposições normativas

A NP EN 206-1:2007 (IPQ, 2007) apresenta um quadro extensivo das classes de resistência do betão em função do ambiente. Os pontos referentes ao contacto com cloretos estão referidos na Tabela 15:

Tabela 15. Classes de exposição (retirado do Quadro 1 da NP EN 206-1:2007)

Designação da classe	Descrição do ambiente	Exemplos onde podem ocorrer as classes de exposição
3 Corrosão induzida por cloretos não provenientes da água do mar		
Quando o betão armado ou contendo outros metais embebidos se encontrar em contacto com água, que não água do mar, contendo cloretos, incluindo sais descongelantes, a exposição ambiental deve ser classificada como se segue:		
XD1	Moderadamente húmido	Superfícies de betão expostas a cloretos transportados pelo ar
XD2	Húmido, raramente seco	Piscinas; Betão exposto a águas industriais contendo cloretos
XD3	Ciclicamente húmido e seco	Partes de pontes expostas a salpicos de água contendo cloretos; Pavimentos; Lajes de parques de estacionamento de automóveis
4 Corrosão induzida por cloretos de água do mar		
Quando o betão, armado ou contendo outros metais embebidos, se encontrar em contacto com cloretos provenientes da água do mar ou exposto ao ar transportando sais marinhos, a exposição ambiental deve ser classificada como se segue:		
XS1	Ar transportando sais marinhos mas sem contacto direto com a água do mar	Estruturas na zona costeira ou na sua proximidade
XS2	Submersão permanente	Partes de estruturas marítimas
XS3	Zonas de marés, de rebentação ou de salpicos	Partes de estruturas marítimas

Um dos fatores a analisar na presente dissertação é o avanço da frente de cloretos, assim, são apresentados na Tabela 16 os valores mínimos do recobrimento nominal, $c_{min,dur}$, das armaduras para betão armado e das armaduras de pré-esforço em função da classe de exposição e da classe estrutural retirado da NP EN 1992-1-1:2010 (IPQ, 2010).

Tabela 16. Valores do recobrimento mínimo, $c_{min,dur}$, requisitos relativos à durabilidade (IPQ, 2010)

Classe estrutural	Requisito Ambiental para $c_{min,dur}$ (mm) – Armadura para betão armado			Requisito Ambiental para $c_{min,dur}$ (mm) – Armadura de pré-esforço		
	Classe de exposição de acordo com a Tabela 15			Classe de exposição de acordo com a Tabela 15		
	XD1/XS1	XD2/XS2	XD3/XS3	XD1/XS1	XD2/XS2	XD3/XS3
S1	20	25	30	30	35	40
S2	25	30	35	35	40	45
S3	30	35	40	40	45	50
S4	35	40	45	45	50	55
S5	40	45	50	50	55	60
S6	45	50	55	55	60	65

Segundo a NP EN 1992-1.1:2010 (IPQ, 2010), a classe indicativa de resistência tendo em vista a proteção do betão e das armaduras contra a corrosão pode ser superior à classe requerida pelo cálculo estrutural. A Tabela 17, presente no anexo E da referida norma contém as classes indicativas de resistência, aqui apresentada apenas em função da corrosão induzida por cloretos.

Tabela 17. Classes indicativas de resistência (IPQ, 2010)

Classe indicativa de resistência	Classes de exposição de acordo com a Tabela 15					
	Corrosão induzida por cloretos			Corrosão induzida pelos cloretos da água do mar		
	XD1	XD2	XD3	XS1	XS2	XS3
	C30/37		C35/45	C30/37	C35/45	

A classificação estrutural recomendada é dada pela Tabela 18, sendo que para as classes indicativas de resistência presentes na tabela 17 a classe estrutural é S4 (tempo de vida útil de projeto de 50 anos). Assim, a classe S4 é a classe base a considerar, sendo modificada atendendo às recomendações da tabela seguinte. A classe resultante da utilização desta tabela é depois usada na Tabela 16 para se obter o recobrimento mínimo relativo à durabilidade, $c_{min,dur}$.

Tabela 18. Classificação estrutural recomendada (IPQ, 2010)

<i>Critério</i>	<i>Classe estrutural</i>		
	Classe de exposição de acordo com a Tabela 15		
	XD1	XD2/XS1	XD3/XS2/XS3
Tempo de vida útil de projeto de 100 anos	Aumentar 2 classes	Aumentar 2 classes	Aumentar 2 classes
Classe de resistência	$\geq C40/50$ Reduzir 1 classe	$\geq C40/50$ Reduzir 1 classe	$\geq C45/55$ Reduzir 1 classe
Elemento com geometria de laje	Reduzir 1 classe	Reduzir 1 classe	Reduzir 1 classe
Garantia especial de controlo da qualidade da produção do betão	Reduzir 1 classe	Reduzir 1 classe	Reduzir 1 classe

A NP EN 206-1:2007 (IPQ, 2007) apresenta no seu Anexo F valores limites recomendados para a composição do betão. Estes baseiam-se num tempo de vida útil para a estrutura de 50 anos, para um uso de cimento do tipo CEM I e de agregados com a maior dimensão compreendida entre 20 e 32mm. A Tabela 19 expõe esses valores referentes à corrosão induzida por cloretos.

Tabela 19. Valores limite para a composição e para as propriedades do betão, retirado da NP EN 206-1:2007 (IPQ, 2007)

	<i>Classes de exposição</i>					
	Corrosão induzida por cloretos					
	da água do mar			doutas origens		
	XS1	XS2	XS3	XD1	XD2	XD3
Máxima razão a/c	0,50	0,45	0,45	0,55	0,55	0,45
Mínima classe de resistência	C30/37	C35/45	C35/45	C30/37	C30/37	C35/45
Mínima dosagem de cimento (kg/m ³)	300	320	340	300	300	320

A NBR 6118 (ABNT, 2004) divide a agressividade ambiental em 4 classes apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 20. Classes de agressividade ambiental (ABNT, 2004)

<i>Classe de agressividade ambiental</i>	<i>Agressividade</i>	<i>Classificação geral do tipo de ambiente para efeito de projeto</i>	<i>Risco de deterioração da estrutura</i>
I	Frac	Rural	Insignificante
		Submersa	
II	Moderada	Urbana	Pequeno
III	Forte	Marinha	Grande
		Industrial	
IV	Muito forte	Industrial	Elevado
		Respingos de maré	

A correspondência entre a classe de agressividade e a qualidade do betão a utilizar é dada pela Tabela 21. Esta tabela baseia-se na correlação entre a relação água/cimento, a resistência à compressão e a durabilidade do betão.

Tabela 21. Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do betão (adaptado da tabela 7.1 da NBR 6118:2003)

		<i>Classe de agressividade (Tabela 20)</i>			
		<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
Relação água/cimento em massa	CA	$\leq 0,65$	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,45$
	CP	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,50$	$\leq 0,45$
Classe do betão	CA	$\geq C20$	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C40$
	CP	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C35$	$\geq C40$

CA – Betão armado, CP – Betão pré-esforçado

O recobrimento nominal indicado na NBR 6118 é obtido a partir da classe de agressividade ambiental relacionando com o tipo de estrutura e componente a executar. A Tabela 22 adaptada da norma referida apresenta os valores recomendados.

Tabela 22. Correspondência entre classe de agressividade ambiental e recobrimento nominal (adaptado da NBR 6118:2003)

<i>Tipo de estrutura</i>	<i>Componente ou elemento</i>	<i>Classe de agressividade ambiental (Tabela 20)</i>			
		<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
		<i>Recobrimento nominal (mm)</i>			
Betão armado	Laje	20	25	35	45
	Viga/Pilar	25	30	40	50
Betão pré-esforçado	Todos	30	35	45	55

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Materiais utilizados

Para a realização deste trabalho foram preparados provetes de betão com uma composição base habitualmente utilizada pela empresa fornecedora dos materiais.

5.1.1. Cimento

O cimento utilizado é do tipo CP V-ARI RS caracterizado por conferir uma resistência elevada nos primeiros momentos de cura do betão e possuir resistência aos sulfatos. As tabelas seguintes, obtidas usando os dados do fabricante, apresentam as suas propriedades químicas (Tabela 23) e físicas (Tabela 24).

Tabela 23. Propriedades químicas do cimento CP V-ARI RS – dados do fabricante

<i>Elemento</i>	<i>Típico (%)</i>	<i>Sd (%)</i>
SiO ₂	21,90	0,52
Al ₂ O ₃	5,85	0,50
Fe ₂ O ₃	3,06	0,04
CaO	53,98	1,61
MgO	5,01	0,13
SO ₃	2,98	0,07
Perda ao fogo	3,30	0,21
CaO livre	1,29	0,37
Resíduo insolúvel	11,42	1,19
Equivalente Alcalino	0,72	0,02

Tabela 24. Propriedades físicas do cimento CP V-ARI RS – dados do fabricante

<i>Massa específica (kg/dm³)</i>	<i>3,11</i>
<i>Área específica (Blaine) (cm²/g)</i>	<i>4108</i>

5.1.2. Metacaulino

Foi utilizado MK de alta reatividade produzido pela empresa Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio LTDA. Este é caracterizado por ter um alto teor em alumina, ser bastante fino e ter elevada área específica.

Nas tabelas seguintes são apresentadas as propriedades químicas e físicas do “Metacaulim HP Branco”.

Tabela 25. Propriedades químicas do MK – dados do fabricante

<i>Elemento</i>	<i>Típico (%)</i>	<i>Limite (%)</i>
SiO ₂	55,0	< 65,0
Al ₂ O ₃	36,0	> 32,0
Fe ₂ O ₃	2,4	< 3,0
TiO ₂	1,5	< 2,0
CaO	0,2	< 0,5
MgO	0,3	< 0,5
K ₂ O	1,6	< 2,0
Na ₂ O	0,0	< 0,5
SO ₃	0,0	< 0,1
Perda ao fogo	3,0	< 4,0

Tabela 26. Propriedades físicas do MK – dados do fabricante

	<i>Típico</i>	<i>Limite</i>
Finura (<0,044 µm)	6,5%	< 10,0%
Área específica (BET, cm ² /g) – AE	240000	300000 > AE > 180000
Massa específica (kg/dm ³) – ME	2,57	2,60 > ME > 2,50
Massa unitária (kg/dm ³) – MU	0,62	0,70 > UM > 0,55
Especificações adicionais	Chapelle Mod.: 800 a 1000 mg Ca(OH) ₂ /g	

5.1.3. Agregados

Na tabela seguinte são apresentadas as principais características dos agregados utilizados. De salientar que são de base granítica.

Tabela 27. Propriedades dos agregados utilizados

Percentagem utilizada no traço (%)		Material	Massa específica (kg/dm ³)	Massa unitária (kg/dm ³)	Módulo de finura	D. máx. (mm)	Materiais pulverulentos (%)	Tipo
Areia	30	Areia Artificial	2,68	1,61	3,18	4,75	2,80	Pó de granulito
	70	Areia Natural	2,68	1,55	1,74	1,20	0,60	Quartzo
Brita	30	Brita 0	2,60	1,41	5,86	12,50	1,40	Granulito
	70	Brita 1	2,62	1,40	6,96	25,00	0,60	Granulito

Foi determinada a distribuição granulométrica dos diferentes agregados, apresentada nas tabelas e gráficos seguintes.

Tabela 28. Distribuição granulométrica da areia artificial

<i>Abertura do peneiro (mm)</i>	<i>Massa 1 (g)</i>	<i>Massa 2 (g)</i>	<i>Massa média (g)</i>	<i>Retido individual (%)</i>	<i>Retido acumulado (%)</i>	<i>Passado acumulado (%)</i>
9,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
4,75	12,5	12,5	12,5	4,1	4,1	95,9
2,4	72,7	79,9	76,3	24,8	28,9	71,1
1,2	68,4	69,9	69,2	22,5	51,4	48,6
0,6	45,7	43,0	44,4	14,4	65,8	34,2
0,3	37,1	36,4	36,7	12,0	77,8	22,2
0,15	37,1	38,5	37,8	12,3	90,1	9,9
Fundo	30,5	30,5	30,5	9,9	100,0	0,0
Total	304,0	310,7	307,4	100,0		

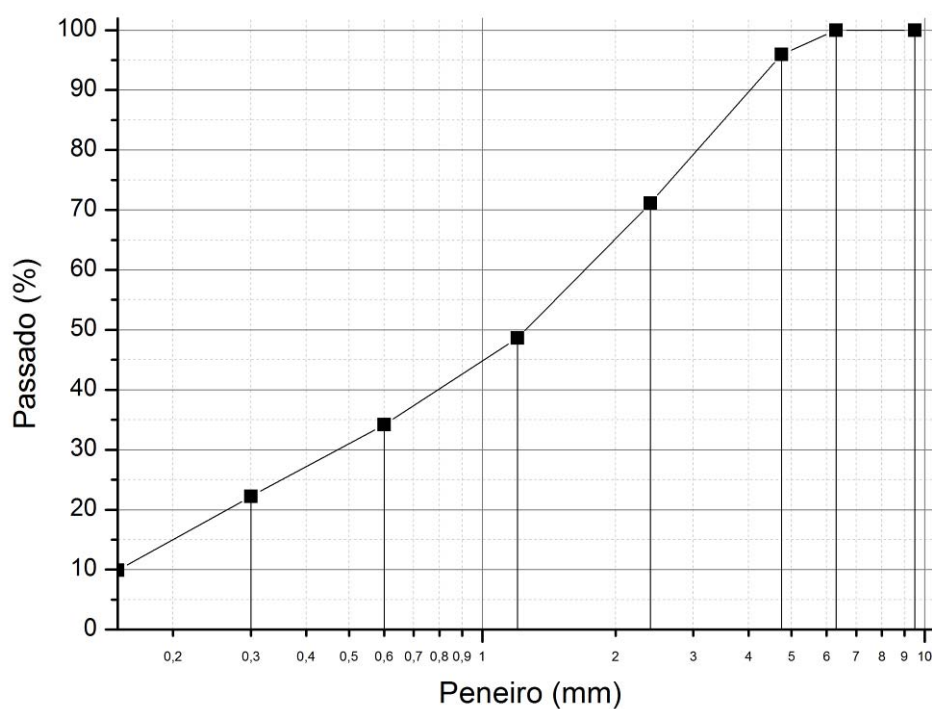


Figura 7. Distribuição granulométrica da areia artificial

Tabela 29. Distribuição granulométrica da areia natural

<i>Abertura do peneiro (mm)</i>	<i>Massa 1 (g)</i>	<i>Massa 2 (g)</i>	<i>Massa média (g)</i>	<i>Retido individual (%)</i>	<i>Retido acumulado (%)</i>	<i>Passado acumulado (%)</i>
9,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
4,75	0,2	0,7	0,4	0,1	0,1	99,9
2,4	3,9	2,6	3,2	1,0	1,2	98,8
1,2	10,5	10,0	10,3	3,3	4,4	95,6
0,6	35,4	34,8	35,1	11,2	15,7	84,3
0,3	132,6	126,1	129,3	41,4	57,0	43,0
0,15	120,2	122,4	121,3	38,8	95,8	4,2
Fundo	17,9	8,5	13,2	4,2	100,0	0,0
Total	320,6	304,9	312,8	100,0		

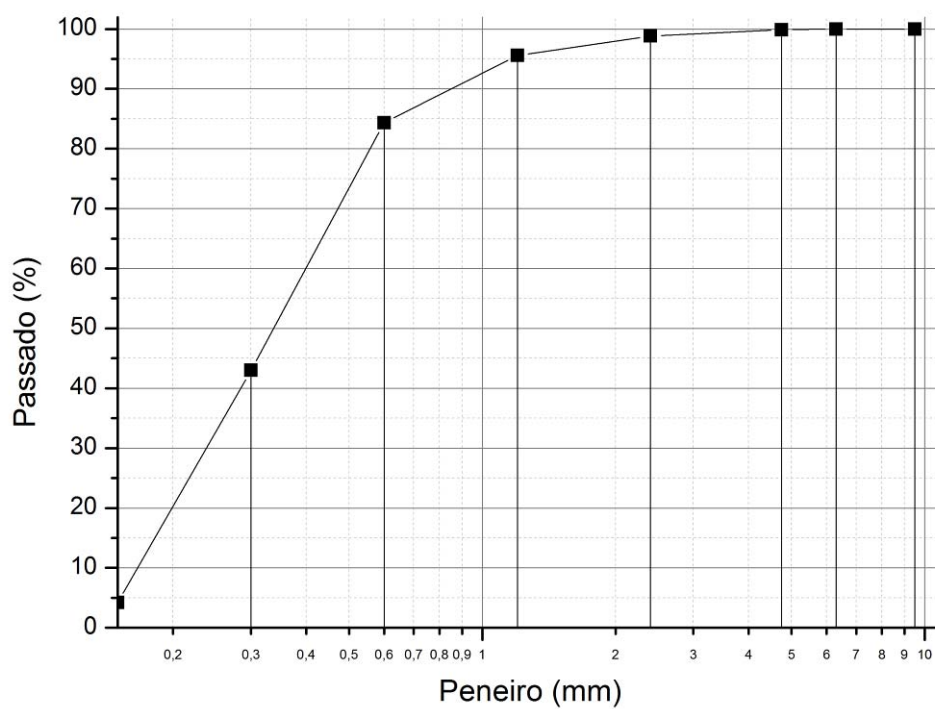


Figura 8. Distribuição granulométrica da areia natural

Tabela 30. Distribuição granulométrica da brita 0

<i>Abertura do peneiro (mm)</i>	<i>Massa 1 (g)</i>	<i>Massa 2 (g)</i>	<i>Massa média (g)</i>	<i>Retido individual (%)</i>	<i>Retido acumulado (%)</i>	<i>Passado acumulado (%)</i>
32,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
19,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
12,5	22,0	27,0	24,5	0,8	0,8	99,2
9,5	461,0	546,0	503,5	15,7	16,5	83,5
6,3	1220,0	1331,0	1275,5	39,8	56,3	43,7
4,8	634,0	667,0	650,5	20,3	76,6	23,4
2,4	487,0	545,0	516,0	16,1	92,8	7,2
Fundo	226,0	238,0	232,0	7,2	100,0	0,0
Total	3050,0	3354,0	3202,0	100,0		

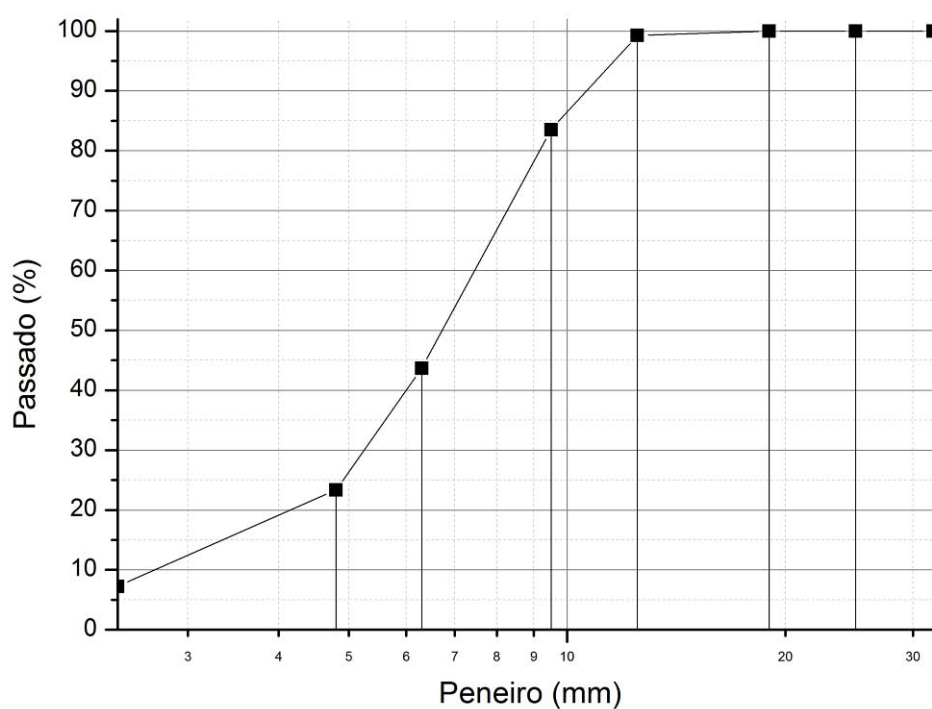


Figura 9. Distribuição granulométrica da brita 0

Tabela 31. Distribuição granulométrica da brita 1

<i>Abertura do peneiro (mm)</i>	<i>Massa 1 (g)</i>	<i>Massa 2 (g)</i>	<i>Massa média (g)</i>	<i>Retido individual (%)</i>	<i>Retido acumulado (%)</i>	<i>Passado acumulado (%)</i>
32,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
19,0	382,0	479,0	430,5	7,0	7,0	93,0
12,5	3557,0	4085,0	3821,0	61,9	68,9	31,1
9,5	1262,0	1443,0	1352,5	21,9	90,8	9,2
6,3	383,0	405,0	394,0	6,4	97,2	2,8
4,8	70,0	77,0	73,5	1,2	98,4	1,6
2,40	65,0	74,0	69,5	1,1	99,5	0,5
Fundo	26,0	31,0	28,5	0,5	100,0	0,0
Total	5745,0	6594,0	6169,5	100,0		

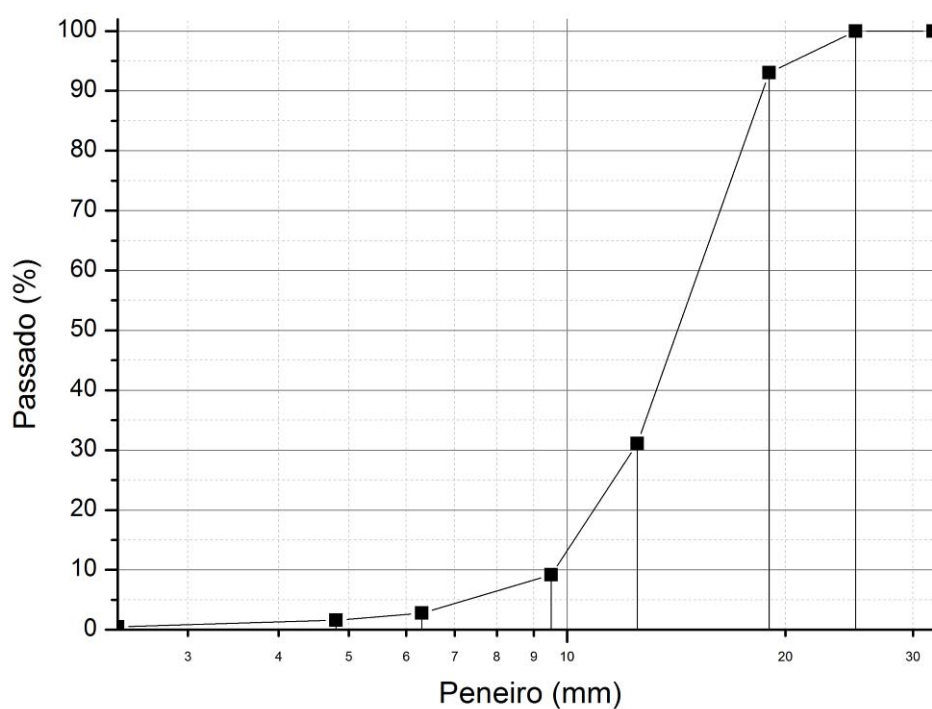


Figura 10. Distribuição granulométrica da brita 1

Na figura seguinte (Figura 11) são sobrepostas as curvas da distribuição granulométrica para uma melhor percepção da distribuição de agregados nas misturas realizadas.

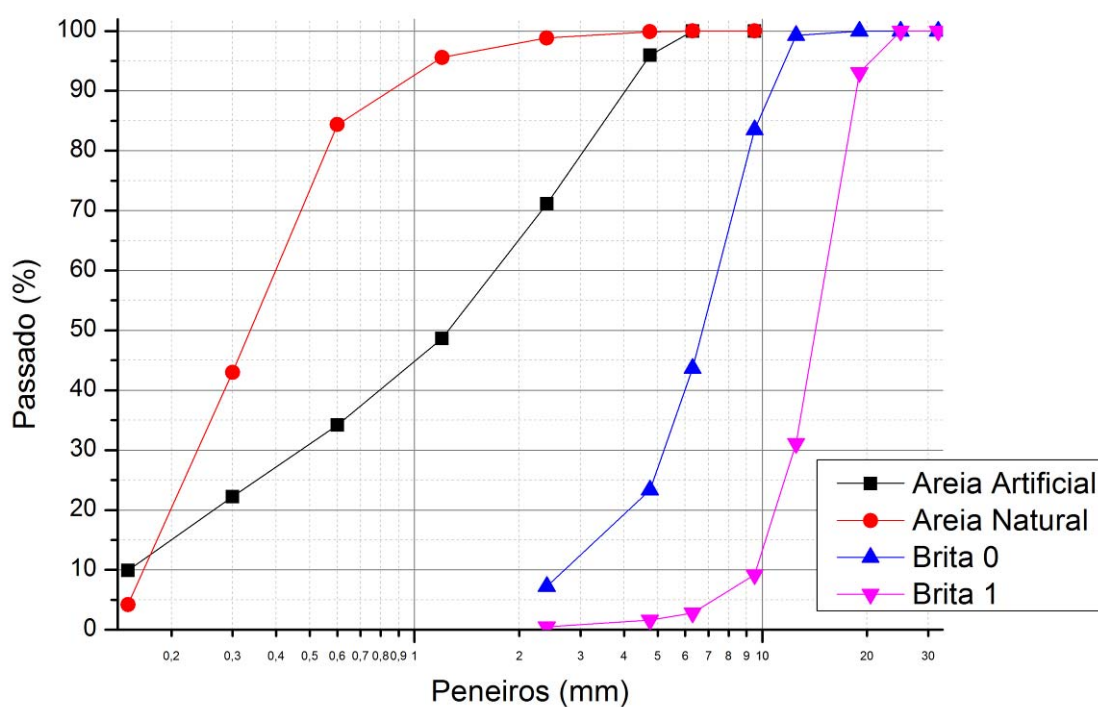


Figura 11. Curvas de distribuição granulométrica dos vários agregados

5.1.4. Aditivo plastificante e superplastificante

Para se manter o abaixamento obtido pelo cone de Abrams dentro dos valores definidos foi usado um aditivo plastificante de pega retardada com alto poder de redução de água para betão e acelerador de resistência Sikament[®] 815.

Foi também usado aditivo superplastificante Sika ViscoCret[®] 6500 para dispersar o MK antes de ser incluído na mistura e assim conseguir uma mistura homogênea.

As características de densidade e pH dos aditivos utilizados encontram-se na Tabela 32.

Tabela 32. Propriedades dos aditivos

Aditivo	Densidade (kg/dm ³)	pH
Sikament [®] 815	1,22±0,02	5,0±1,0
Sika ViscoCret [®] 6500	1,08±0,02	5,0±1,0

5.2. Obtenção dos provetes

5.2.1. Formulação do betão

A formulação do betão de referência utilizado foi realizada com base num traço comercial habitualmente produzido pela empresa CONCRECON da região metropolitana de Goiânia no centro oeste do Brasil.

A partir de uma formulação base (Mref) para um betão de $f_{ck}=30\text{MPa}$, $a/c=0,60$ e um abaixamento do cone de Abrams de (100 ± 20) mm, foram obtidas duas novas formulações. A primeira (M1) apenas substituindo 10% de cimento por MK, a segunda (M2) substituindo 10% de cimento por MK, mas aumentando a razão a/l .

Foi escolhido o valor de 10% de substituição de cimento por MK baseado na literatura e nos resultados de outros autores já discutido em 3.5.3. Destes trabalhos conclui-se que o MK em substituição do cimento vai aumentar a resistência à compressão do betão. Assim, com o aumento da razão a/l , neste caso por diminuição da quantidade de CP+MK, esperávamos na mistura M2 ter a mesma resistência mecânica da mistura de referência ao final de 28 dias. Este valor foi estabelecido como o parâmetro de ligação das 3 misturas que permitiria estabelecer uma comparação entre elas e concluirmos acerca do desempenho do MK no betão, seja com melhoria das capacidades mecânicas e resistência à penetração de cloretos, no caso da mistura com a mesma razão a/l s, seja igualando ou aproximando-se suficientemente das características da mistura de referência no caso da mistura M2 com mais relação a/l .

Para se chegar à mistura M2 começou-se por estabelecer 3 formulações (A,B e C) com diferentes relações a/l superiores as de Mref e M1 (Figura 12). Ao final de 1 e 7 dias testou-se a resistência mecânica dos provetes resultantes destas misturas, usando um método gráfico foi realizada uma projeção para os 28 dias, sendo esta comparada com a formulação base. Chegou-se assim a uma razão a/l de 0,68 para M2, que permitiria ter a mesma resistência de Mref aos 28 dias.

Na Tabela 33 apresenta-se as formulações utilizadas para as misturas Mref, M1 e M2. Os traços foram realizados em massa.

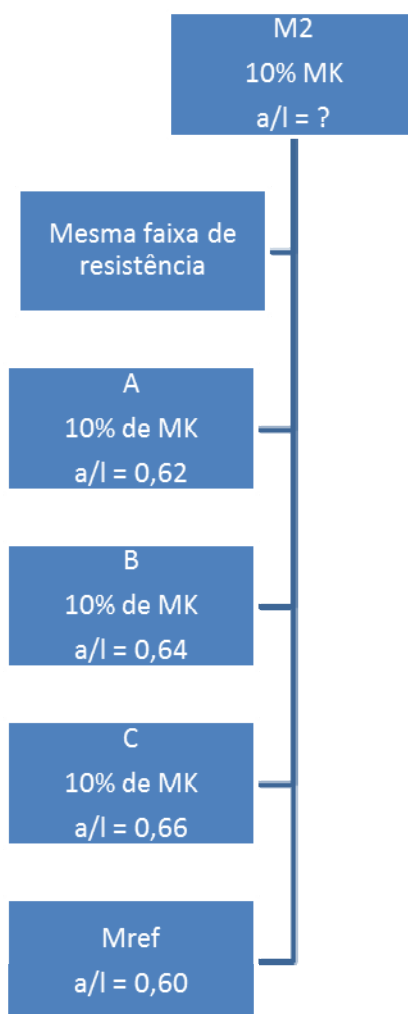


Figura 12. Esquema utilizado para obtenção da relação a/l da mistura M2

Tabela 33. Formulação dos betões analisados

	Ligante (kg/m ³)	Cimento (kg/m ³)	Traço (em massa)	a/l
Mref (100% CP)	330,0	330,0	1:2,42:3,16	0,60
M1 (90%CP + 10%MK)	327,0	294,3	0,9:0,1:2,44:3,18	0,60
M2 (90%CP + 10%MK)	288,0	259,2	0,9:0,1:2,88:3,58	0,68

5.2.2. Preparação

Foram preparados provetes cilíndricos de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura utilizando moldes de metal.

Inicialmente começou por se fazer uma correção da humidade para se minimizar a humidade já presente na areia natural. Uma porção desta foi aquecida até à evaporação de

água livre sendo assim calculada a água a retirar da formulação inicial em função da água presente na areia.

A mistura foi realizada numa betoneira (Figura 13), tendo sido usada água sem qualquer tipo de tratamento. Os agregados estavam guardados em caixas como se pode observar na Figura 14. O cimento estava em sítio seco isolado de humidades, também em caixa (Figura 15). O saco de MK utilizado foi aberto pela primeira vez para esta mistura.



Figura 13. Betoneira utilizada na mistura e equipamento usado para teste de “slump”



Figura 14. Agregados utilizados para a mistura



Figura 15. Cimento CP V-ARI

O procedimento utilizado foi o seguinte:

- Molhagem da betoneira para humedecer;
- Com a betoneira parada foram introduzidos os agregados graúdos e a areia artificial;
- Introduziu-se o cimento;
- Após o cimento introduziu-se a areia natural;
- Com a betoneira em movimento adicionou-se a água;
- Nas misturas com MK, parte da água guardou-se para a dispersão do MK e adição deste à mistura (Figura 16);
- Ao final de 5 minutos de mistura, testou-se a consistência pelo abatimento do cone de Abrams (Figura 17), sendo acrescentado aditivo (Figura 18) se necessário, até se conseguir o abatimento de (100 ± 20) mm.

Quando a mistura estava com a consistência desejada foi descarregada para um carrinho de mão sendo depois transferida por meio de conchas para as formas cilíndricas (Figura 19).



Figura 16. Adição de MK dispersado



Figura 17. Teste do abaixamento utilizando o cone de Abrams



Figura 18. Adição do superplastificante



Figura 19. Formas cilíndricas onde foi colocado o betão

5.2.3. Cura

Ao final de 24 horas os provetes cilíndricos foram desmoldados, marcados e colocados dentro de tanque de água saturada com cal de acordo com a norma NBR 9479/1994 (ABNT, 1994). Este método permite manter a água necessária para o processo de hidratação do cimento sempre presente e evitar uma lixiviação de produtos do betão para a água dos tanques.



Figura 20. Provete desmoldados antes de serem colocados no tanque de cura

5.2.4. Exposição do betão aos cloretos

Após os 90 dias, para avaliação do comportamento das várias formulações em relação à presença de cloretos, metade dos provetes cilíndricos foram submetidos a um ataque, que consistiu na submersão durante 8 ciclos semanais, em solução de 10% de cloreto de sódio. Cada ciclo consistiu em 4 dias de imersão e 3 dias de secagem ao ar.



Figura 21. Provete de betão na solução com 10% de NaCl

5.3. Ensaaios efetuados

5.3.1. Resistência à compressão

No estado endurecido o betão foi caracterizado relativamente à resistência à compressão nas idades de 7, 28 e 90 dias utilizando-se os provetes cilíndricos moldados anteriormente com dimensões de 10 cm de diâmetro por 20 cm de altura. Seguiu-se a norma ABNT NBR 5739.

Antes do ensaio retiraram-se os provetes do tanque de cura, retificando-os e deixando-os secar. O ensaio foi realizado na prensa da Figura 22.

O ensaio consistiu na compressão até à rotura de 3 provetes de cada mistura e registo da carga de rotura.

A resistência à compressão (R_c) foi calculada pela expressão (13):

$$R_c = \frac{F_c}{A} [MPa] \quad (13)$$

onde R_c é a resistência á compressão, F_c a força de compressão e A representa a área da secção do provete cilíndrico.

Devido à deformação das formas onde o betão foi colocado, a área da secção do provete cilíndrico foi calculada usando a média entre o diâmetro maior e o diâmetro mais pequeno, medidos com uma craveira, utilizando a expressão (14) obteve-se o valor do diâmetro de cálculo:

$$D' = \frac{D + d}{2} [mm] \quad (14)$$

em que D' representa o diâmetro de cálculo, D é a medida do diâmetro maior e d é a medida do menor diâmetro. Assim a área foi calculada usando o resultado de (14) pela seguinte expressão:

$$A = \frac{\pi \cdot D'^2}{4} \quad (15)$$

onde A representa a área do provete e D' o diâmetro de cálculo.

Os valores obtidos na prensa necessitaram de ser convertidos de quilograma-força (kgf) para quilo-newton (kN) o que foi feito multiplicando o valor lido pela aceleração da gravidade g .

$$Fc[kN] = Fc[kgf] \cdot g \quad (16)$$

em que $g=9,80665 \text{ m/s}^2$.



Figura 22. Ensaio de compressão em andamento

5.3.2. Porosidade aberta

Para analisar o comportamento do betão em função da presença dos cloretos deve ser analisada a sua estrutura porosa para melhor compreensão da influência do MK substituído no cimento.

O ensaio de porosidade aberta permite avaliar a percentagem de poros abertos, ou seja, comunicáveis com o exterior, em relação à amostra considerada.

A medição efectuada foi baseada no princípio de Arquimedes, usando o sistema presenta na Figura 23. O líquido usado foi água.

A percentagem de poros abertos foi calculada segundo a expressão seguinte:

$$\Phi = \frac{W_{sat} - W_{seco}}{W_{sat} - W_{sub}} \times 100 \quad (17)$$

em que Φ representa a percentagem de poros, W_{sat} é a massa com os poros saturados, W_{seco} é a massa da amostra seca e W_{sub} é a massa da amostra submersa com os poros saturados.



Figura 23. Sistema usado para a obtenção da massa das amostras pelo princípio de Arquimedes

5.3.3. Aspersão de nitrato de prata

Partiram-se os cilindros de betão por compressão diametral (Figura 24). Nas amostras partidas foi aspergido nitrato de prata (0,05M) que reagindo com os cloretos presentes no betão forma um composto esbranquiçado, contrastando com a zona não atacada mais escura. Assim, tiraram-se medidas do avanço da frente de cloretos, representado pela área esbranquiçada, em 6 pontos das paredes laterais do cilindro (3 em cada lado) e nos topos. Foram analisados 2 provetes cilíndricos por cada mistura.



Figura 24. Compressão diametral do provete cilíndrico

Na figura Figura 25 pode ser visto o resultado da aspersão de nitrato de prata no cilindro após rutura por compressão diametral. As medidas da frente de cloretos foram retiradas com a uma craveira.



Figura 25. Resultado da aspersão de nitrato de prata num provete atacado

5.3.4. Difração de Raios-x

Esta análise permite obter uma informação qualitativa relativa aos compostos cristalinos presentes nas amostras.

É obtido um difratograma resultante da difração de um feixe de raios-x incidente na amostra. Pode assim, ser lido o registo pertencente às fases cristalinas presentes na argamassa do betão (VELOSA, 2006).

Dos provetes cilíndricos cortaram-se amostras mais pequenas, estas foram posteriormente moídas, tendo o cuidado de se separar os agregados da argamassa. Por fim foram analisadas no Difratómetro de Raios-X Philips X-Pert Pro no Laboratório de Materiais do Departamento de Geociências e no Difratómetro de Raios-X Rigaku PMG-VH, com radiação $\text{CuK}\alpha=1,5405 \text{ \AA}$, no Laboratório de DRX do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, ambos na Universidade de Aveiro.

Através desta técnica pretendeu-se detetar a presença de sal de Friedel, além dos normais produtos de hidratação.



Figura 26. Amostras moídas e ensacadas para a Difração de raios-x

5.3.5. Microscopia eletrónica de varrimento

A visualização no microscópio eletrónico de varrimento permite-nos observar detalhadamente amostras em resoluções próximas dos 200\AA e também a identificação de compostos presentes nas amostras (VELOSA, 2006).

As amostras foram preparadas para análise como se pode ver na Figura 27, tendo sido envolvidas em resina e polidas para se obter uma superfície lisa e assim um mapeamento de elementos de qualidade.

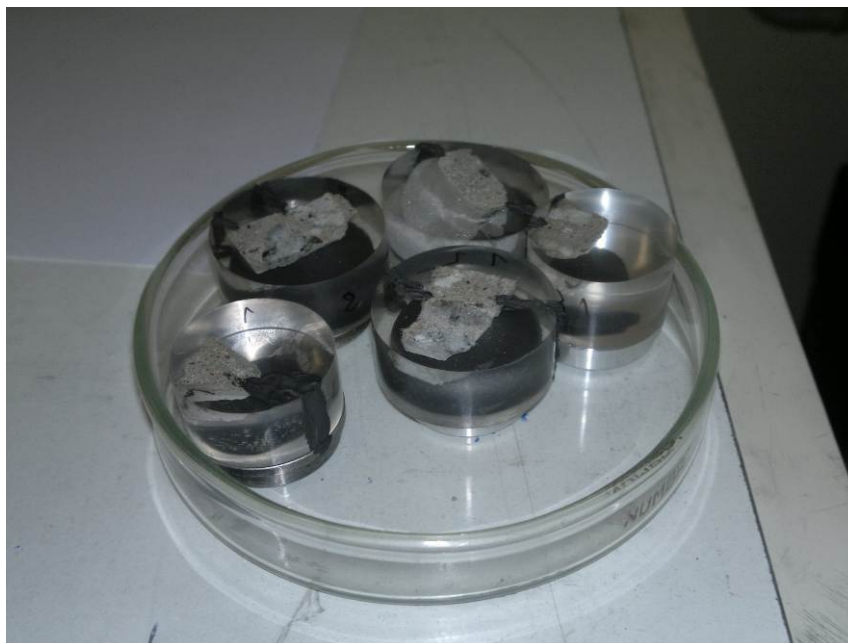


Figura 27. Amostras envolvidas em resina, polidas, marcadas antes da deposição de carbono para observação no microscópio eletrónico

Através de uma análise por EDS (Espectometria de Difração de Elétrões) obtemos uma caracterização química da zona observada complementando a informação visual (VELOSA, 2006).

Esta técnica de microscopia permite a observação do resultado do ataque de cloretos e dos produtos de reação da interação dos iões de cloro com o betão. Com esta análise pode-se confirmar a presença de sal de Friedel e as alterações na estrutura da pasta cimentícia pela substituição de cimento por MK. Através do mapeamento é possível determinar a distribuição de Cl procurando pontos de maior concentração e associações com a presença de Al e Ca, indicando locais de fixação de cloretos por formação de cloroaluminato de cálcio.

Estes ensaios foram realizados no laboratório de microscopia eletrónica de varrimento do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, usando o microscópio Hitachi SU-70.

6. ANÁLISE DOS RESULTADOS

6.1. Resistência à compressão

Foram tratados os dados resultantes do ensaio à compressão sob a perspectiva da resistência média de 3 provetes e da resistência máxima do conjunto dos 3 provetes por mistura.

As tabelas seguintes apresentam os valores médios (Tabela 34) e máximos (Tabela 35) da resistência à compressão (R_c) aos 7, 28 e 90 dias.

Tabela 34. Valores médios de resistência à compressão de 3 provetes por idade e por mistura

<i>a/l</i>	<i>Mistura</i>	<i>Resistência à compressão (MPa)</i>		
		7 dias	28 dias	90 dias
0,60	Mref	25,35	31,70	38,61
0,60	M1	31,00	38,28	46,46
0,68	M2	23,89	28,12	36,11

Tabela 35. Valores máximos de resistência à compressão de 3 provetes por idade e por mistura

<i>a/l</i>	<i>Mistura</i>	<i>Resistência à compressão (MPa)</i>		
		7 dias	28 dias	90 dias
0,60	Mref	25,56	31,90	39,70
0,60	M1	32,25	40,23	48,22
0,68	M2	24,45	30,35	37,04

A partir das tabelas anteriores confirma-se que a mistura com substituição de 10% do cimento por MK e com mesma relação a/l , consegue valores de resistência superiores aos da mistura de referência (Mref) para todas as idades. Isto era o esperado atendendo a toda a literatura já resumida em pontos anteriores. A mistura M2, apesar de não igualar os valores de resistência de Mref, consegue obter valores bastante aproximados, principalmente considerando os valores máximos. Conseguiu-se assim obter um betão na mesma faixa de resistência aumentando a razão a/l .

Nas tabelas Tabela 36 e Tabela 37 é possível ver as diferenças em valor percentual e valor absoluto das resistências de compressão das misturas M1 e M2 em relação a Mref. Os valores negativos significam uma resistência menor, caso de M2. Repara-se que com a substituição de cimento por MK, mantendo a/l , conseguem-se ganhos de resistência na ordem dos 20% em valores médios, melhorando ainda esses valores em termos de resistência

máxima dos provetes. A mistura M2, excetuando uma variação estatística em termos médios aos 28 dias, consegue valores próximos de Mref acentuando a ideia que se conseguiu um betão na mesma faixa de resistência.

Tabela 36. Diferença de valores de resistência em relação a Mref (valores médios)

a/l	Mistura	Diferença em relação a Mref (%)			Diferença em relação a Mref (MPa)		
		7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias
0,60	M1	22,28	20,77	20,32	5,65	6,58	7,84
0,68	M2	-5,75	-11,29	-6,48	-1,46	-3,58	-2,50

Tabela 37. Diferença de valores de resistência em relação a Mref (valores máximos)

a/l	Mistura	Diferença em relação a Mref (%)			Diferença em relação a Mref (MPa)		
		7 dias	28 dias	90 dias	7 dias	28 dias	90 dias
0,60	M1	26,17	26,10	21,47	6,69	8,33	8,52
0,68	M2	-4,33	-4,86	-6,70	-1,11	-1,55	-2,66

Estes dados, conjugados com os gráficos das figuras seguintes, permitem perceber a taxa de crescimento da resistência das diversas misturas.

Nos primeiros 7 dias, a mistura com maior ganho de resistência, em termos médios e máximos, é M1. M2 tem um aumento de resistência mais lento, por diminuição do ligante.

Em termos de resistência média dos 3 provetes, a mistura com maiores ganhos de crescimento é a mistura M1, provavelmente devido à hidratação do cimento conjugada com as reações pozolânicas do MK e o seu efeito *filler*, densificador da estrutura do betão. A mistura M2 tem uma taxa de crescimento de resistência mais reduzida que Mref no primeiro segmento dos 7 aos 28 dias. Esta taxa aumenta para o período dos 28 aos 90 dias permitindo obter uma resistência na mesma faixa de Mref.

Olhando para os dados em termos de resistência máxima dos 3 provetes, verifica-se que a taxa de crescimento das 3 misturas é semelhante a partir dos 7 dias mantendo-se o declive das retas muito semelhante até aos 28 dias. A partir daí o declive de M2 diminui um pouco até aos 90 dias. Esta diferença em relação aos valores médios e a análise dos dados parciais presentes no Anexo 1 permitem dizer que poderá ter existido uma anomalia num dos 3 provetes analisados para M2 aos 28 dias.

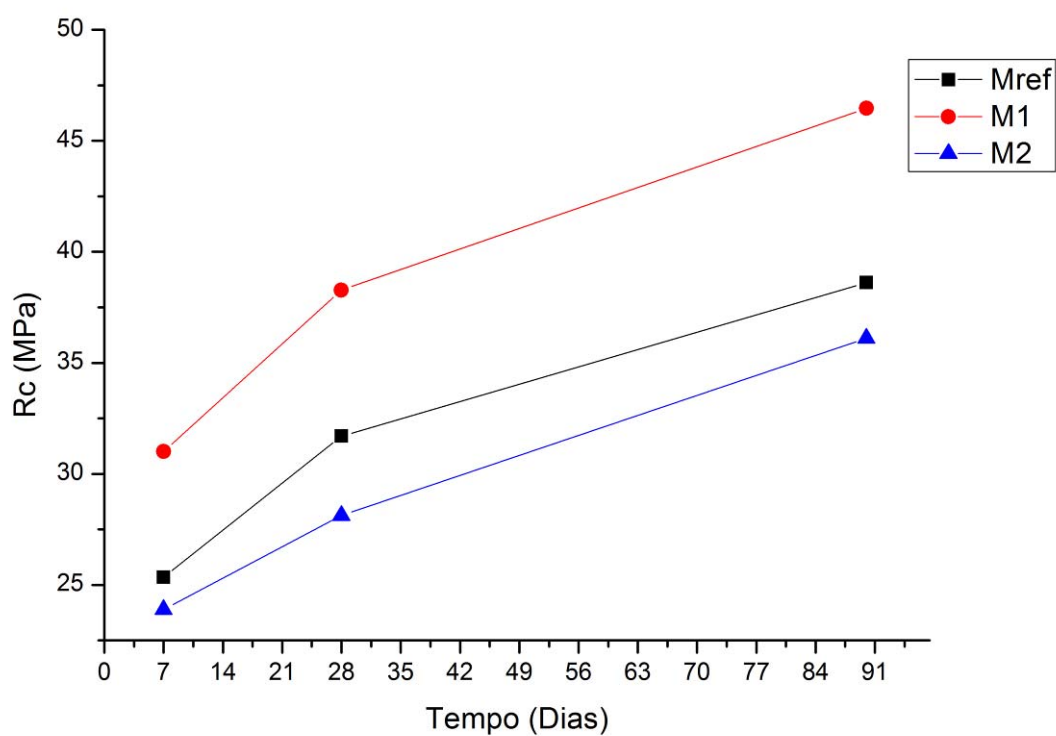


Figura 28. Valores médios de resistência à compressão F_c e evolução ao longo do tempo

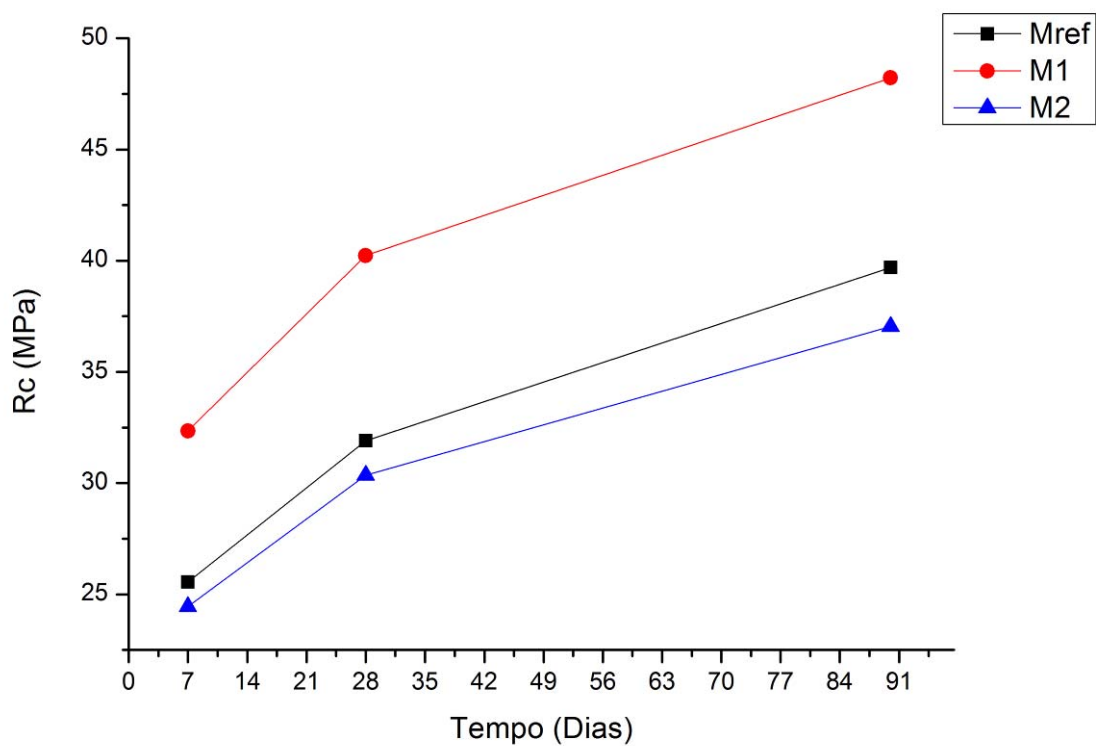


Figura 29. Evolução dos valores máximos de resistência ao longo do tempo

Percebe-se por estes dados o benefício da adição ou substituição de parte do cimento por MK em relação à resistência mecânica à compressão, podendo com uma substituição de 10% obterem-se ganhos de 20% de resistência (Figura 30 e Figura 31).

Aumentando a razão a/l (M2), por diminuição do ligante, é possível, com a adição de MK ter um resistência mecânica da mesma ordem de grandeza da resultante duma formulação contendo apenas CP. A projeção realizada para a resistência de M2 foi próxima do desejado, podendo numa próxima análise reduzir-se o valor de $a/l=0,68$ para outro que permitiria ter uma resistência exata da mistura de referência.

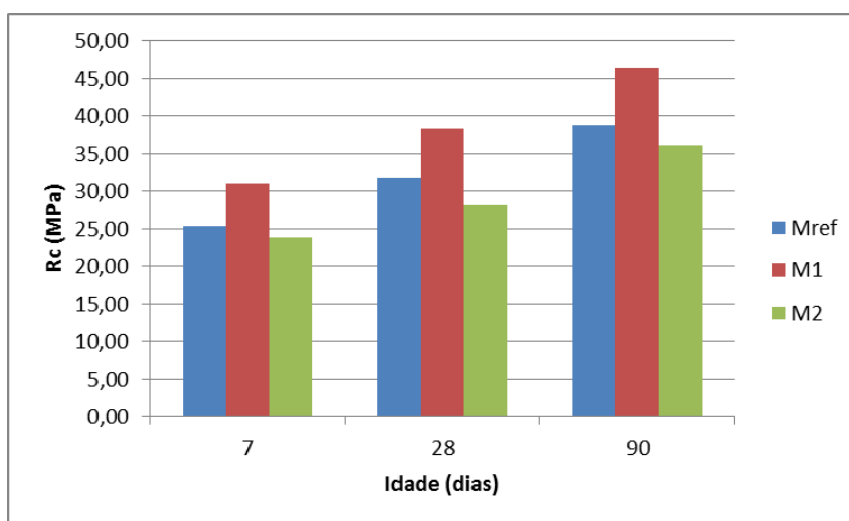


Figura 30. Comparação da resistência média dos provetes nas diferentes idades

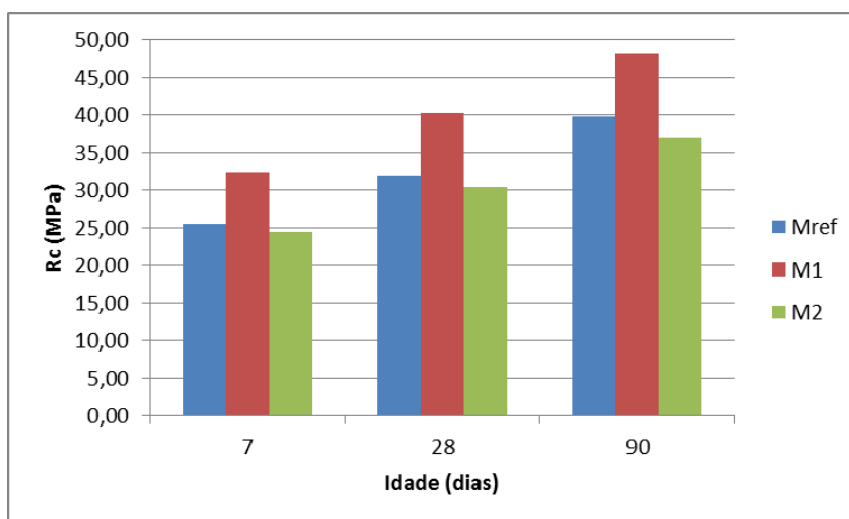


Figura 31. Comparação da resistência máxima dos provetes nas diferentes idades

Considerando pequenas as diferenças entre M2 e Mref para a R_c podemos considerar os resultados apresentados nos pontos seguintes comparáveis sob o ponto de vista das propriedades entre betões na mesma faixa de resistência como é intenção deste trabalho.

6.2. Porosidade aberta

Os resultados da porosidade aberta (Figura 32) indicam uma menor porosidade de M1 em relação a Mref. A mistura M2 tem uma maior percentagem de porosidade do que M1 e Mref.

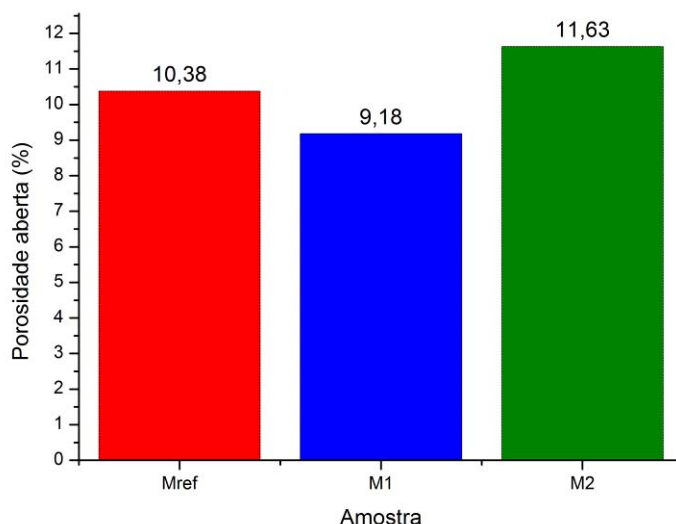


Figura 32. Percentagem de porosidade aberta

O menor valor de porosidade de M1 deve-se à presença de MK e ao seu efeito densificador da pasta. Apesar dos resultados deste ensaio carecerem de cuidado na sua análise, dado que o refinamento de poros provocado pelo MK poder dificultar a entrada de água nos poros e a saturação da amostra, estes estão de acordo com o esperado: uma maior densificação e menor porosidade aberta da mistura M1 devido à substituição de CP por MK e uma maior porosidade da mistura com uma relação a/l mais elevada, M2.

Por consequência da menor porosidade a entrada de cloretos na pasta cimentícia é dificultada.



Figura 33. Amostras utilizadas para determinação da porosidade aberta, Mref, M1 e M2

6.3. Aspersão de nitrato de prata

A aspersão de nitrato de prata fornece um resultado visual, facilmente mensurável onde se pode retirar uma indicação da profundidade do avanço da frente de cloretos (Figura 34).

Na Tabela 38 são apresentados os valores médios da penetração da frente de cloretos na lateral dos cilindros. Foram consideradas 12 medidas por mistura, sendo calculada a média e o desvio padrão das medidas.



Figura 34. Resultado da aspersão de nitrato de prata para as 3 misturas

Tabela 38. Média das medidas da penetração lateral de cloretos

<i>a/l</i>	<i>Mistura</i>	<i>Média do ataque lateral (mm)</i>	<i>Desvio padrão</i>
0,60	Mref	22,95	3,35
0,60	M1	20,00	2,46
0,68	M2	22,50	2,84

No gráfico da Figura 35 são demonstrados os valores presentes na tabela anterior, neste caso, o menor valor melhor implica um melhor comportamento do betão considerado relativamente à penetração da frente de cloretos. Com estes resultados fica demonstrado a melhor performance que os betões com MK por substituição de cimento e a mesma relação *a/l* (M1) conseguem em relação às misturas realizadas por CP. A mistura M2, apesar da maior relação *a/l* conseguiu resistir ao ataque de cloretos de forma muito semelhante à mistura de referência.

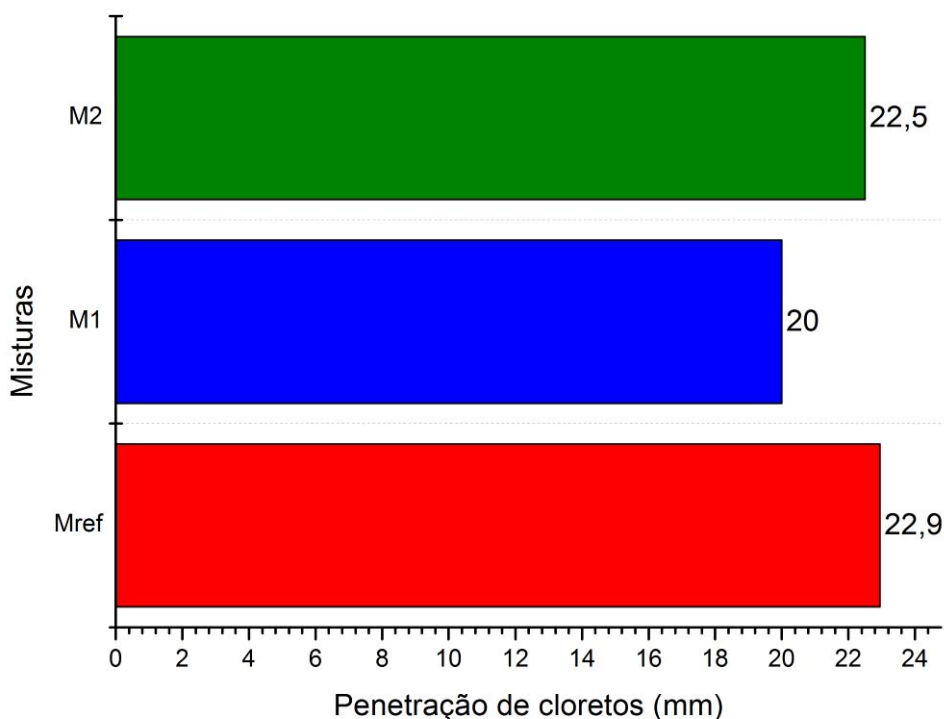


Figura 35. Representação gráfica da penetração lateral média da frente de cloretos nos provetes

Apesar da redução de ligante na mistura M2, foi conseguida uma ligeira melhoria em relação à penetração de cloretos, quando comparado com Mref. Verifica-se, para este ensaio, que a diminuição de ligante, quando compensada por uma substituição de cimento por MK, não significa uma redução da resistência relativamente ao avanço dos cloretos pela estrutura do betão. Isto deve-se ao efeito densificador que o MK tem no betão quando presente em adição ou substituição de cimento e ainda, como se irá demonstrar nos resultados apresentados nos pontos seguintes, devido ao facto do MK potenciar a formação de Sal de Friedel e consequente fixação de cloretos aquando da sua propagação pela matriz cimentícia. Estes dois fatores permitem evitar ou atrasar a propagação de iões cloreto e assim impedir que estes cheguem à armadura de aço embebida no betão e a sua consequente despassivação.

6.4. Difração de Raios-X

Os resultados seguintes refletem os dois ensaios de difração efetuados às amostras moídas das misturas em análise. Inicialmente realizaram-se ensaios às amostras não atacadas por cloretos (Mref, M1, M2) e a amostras atacadas por cloretos denominadas por Mref_Cl, M1_Cl e M2_Cl, correspondendo respetivamente à amostra de referência atacada, à amostra M1 com a mesma razão a/l atacada e à amostra M2 com a razão a/l menor também submetida ao ataque de cloretos. Numa segunda fase, foi realizado um novo ensaio de difração, moendo apenas a parte externa das amostras retiradas dos provetes cilíndricos para se tentar obter um pico mais definido do Sal de Friedel e relacionar-se as intensidades deste pico entre as 3 amostras atacadas, podendo-se assim determinar e perceber se o MK é um agente potenciador da formação de Sal de Friedel.

Da literatura já apresentada nos capítulos anteriores sabe-se que o pico mais intenso do Sal de Friedel apresenta-se em $2\theta=11,39^\circ$.

Numa primeira análise pode ser verificado a diminuição de CH nas misturas M1_Cl e M2_Cl, demonstrando o efeito da presença de MK, que leva ao consumo de portlandite, por diminuição dos picos típicos a $2\theta= 34,18^\circ, 18,18^\circ, 47,16^\circ, 50,83^\circ, 28,77^\circ$ (Figura 36).

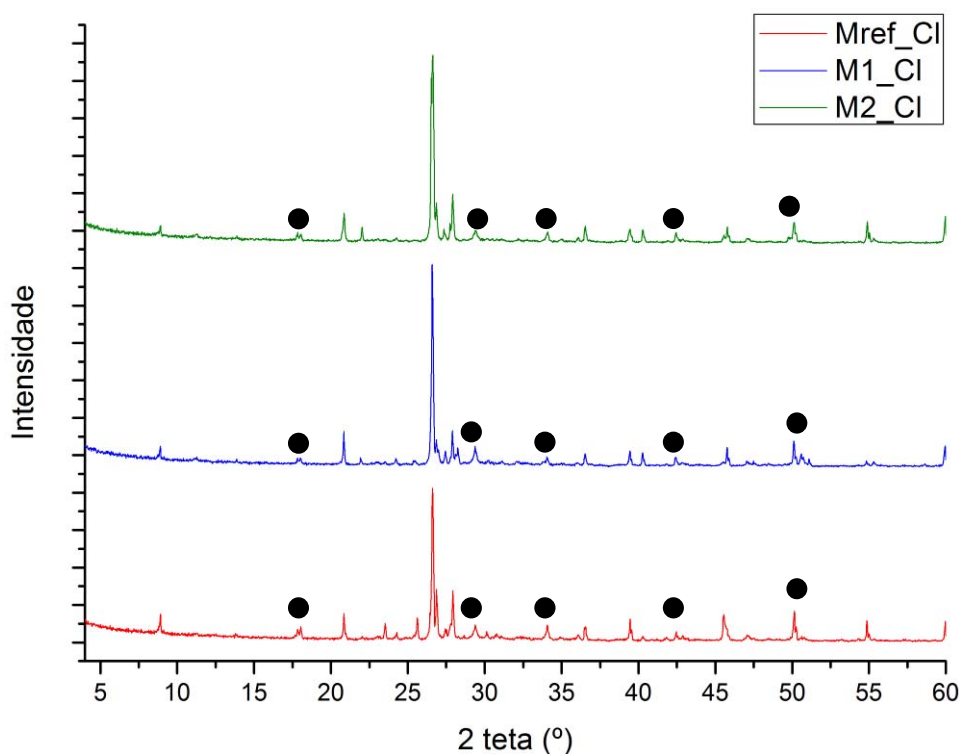


Figura 36. Difractograma das misturas atacadas, ● - Portlandite

A Figura 37 apresenta os espectros de intensidade das 3 misturas, não atacadas e atacadas. É possível verificar, o aparecimento do pico característico do Sal de Friedel nas misturas que foram submetidas ao ataque de cloretos, e a diminuição dos picos correspondentes à Portlandite, quer nas misturas atacadas, como nas misturas não atacadas.

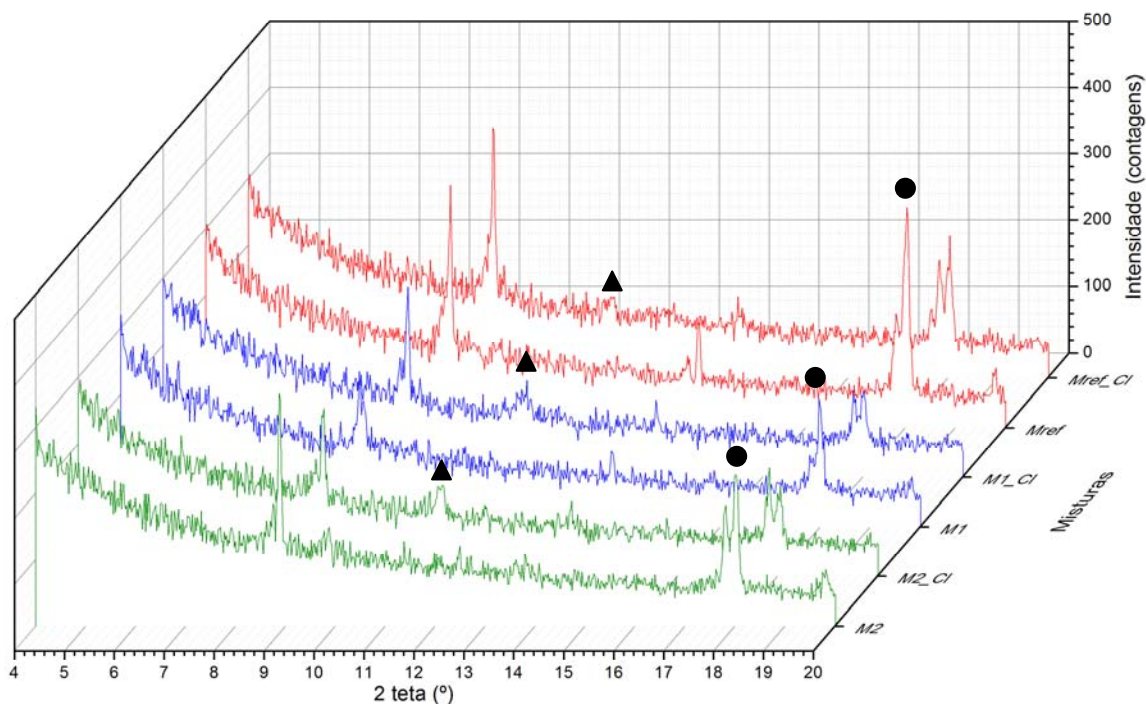


Figura 37. Espectro de difração das misturas, ▲ - Sal de Friedel, ● - Portlandite

Analisando todo o espectro (Figura 38) referente a esta primeira abordagem repara-se na presença de calcite em todas as misturas. As misturas que foram submetidas ao ataque de cloretos têm uma maior quantidade de calcite, tendo Mref_Cl e M1_Cl uma maior presença de calcite e M2_Cl uma quantidade intermédia. Todas as amostras têm halite.

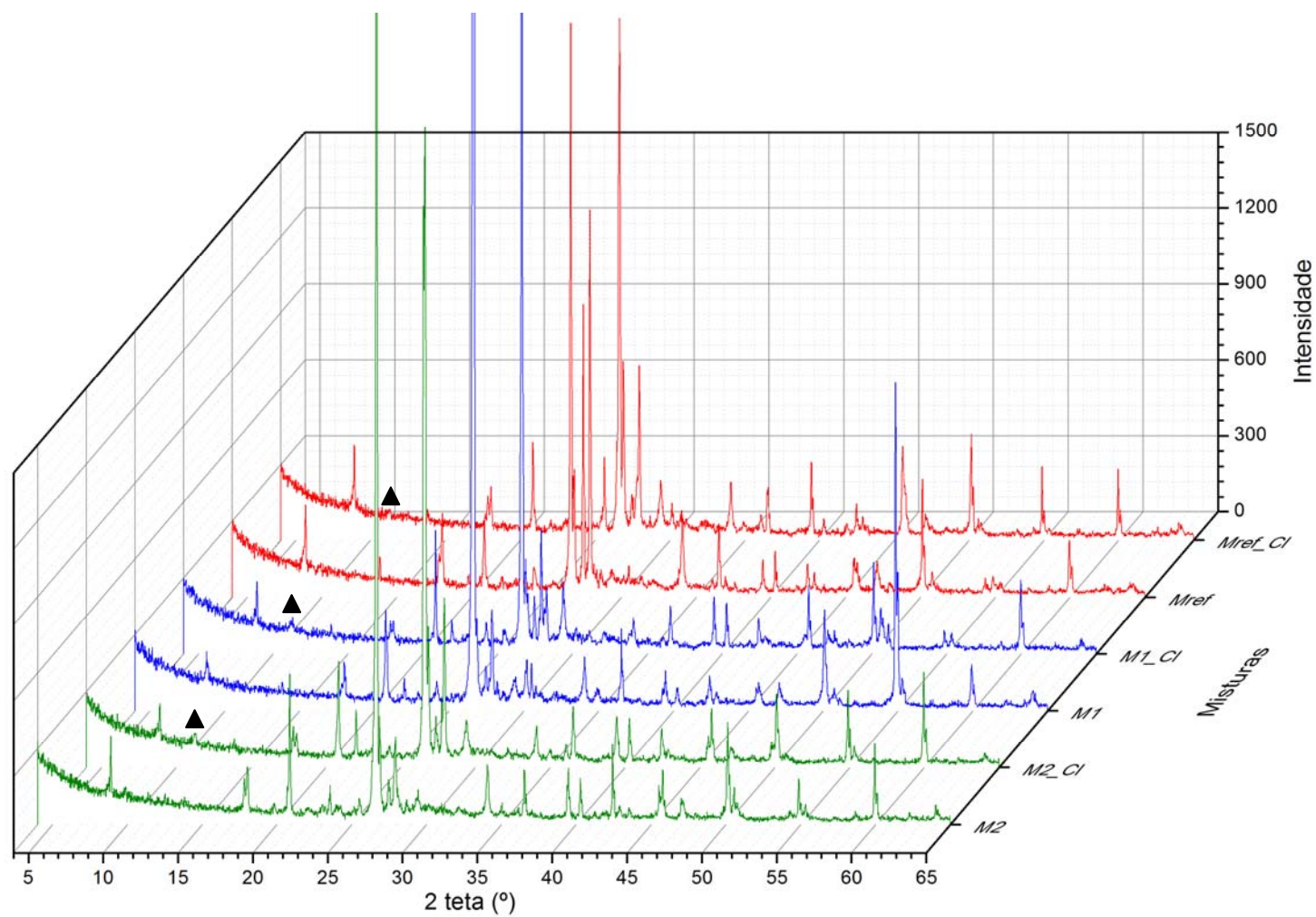


Figura 38. Difratoograma de todas as misturas de $2\theta=[4-65]^\circ$, ▲-Sal de Friedel

Os difratogramas foram agrupados permitindo uma melhor comparação entre as misturas atacadas e não atacadas.

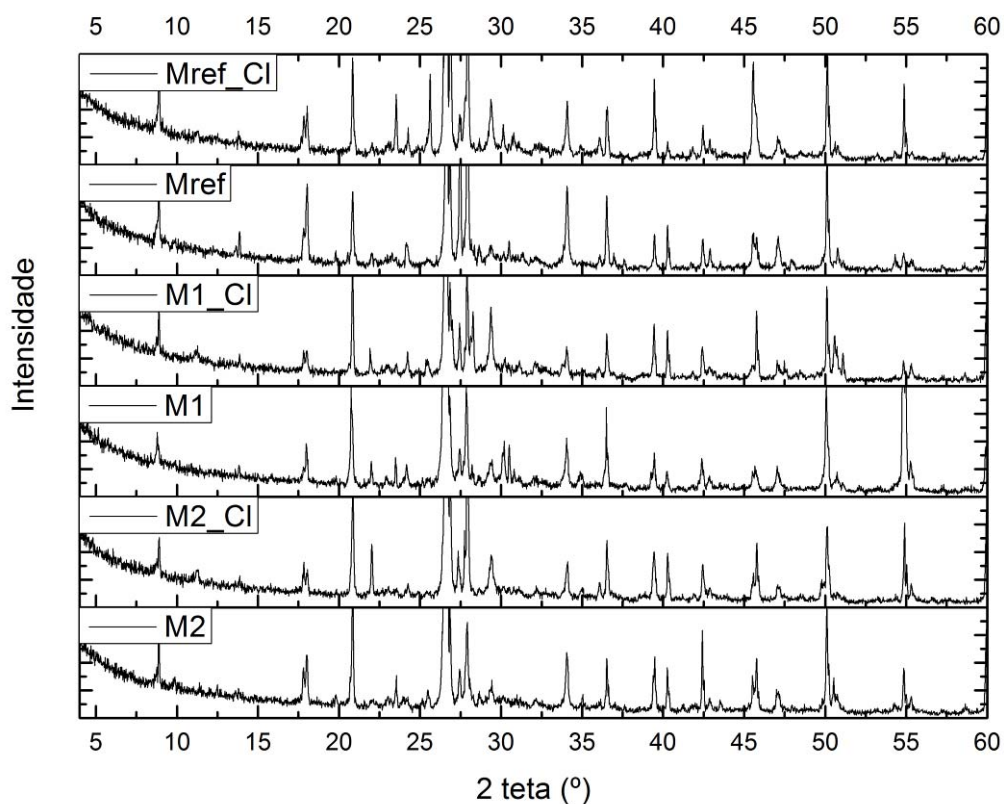


Figura 39. Difratogramas de todas as misturas

Comparou-se entre as várias misturas, a intensidade dos picos relacionando-se a presença de MK com a fixação de cloretos pela formação de sal de Friedel. Esta comparação foi feita analisando os espectros de difração das misturas não atacadas e atacadas.

Na Figura 40, relativa a Mref, é possível distinguir o pico característico do sal de Friedel, embora, não tão intenso como nas misturas M1 e M2, como se irá verificar nas figuras seguintes.

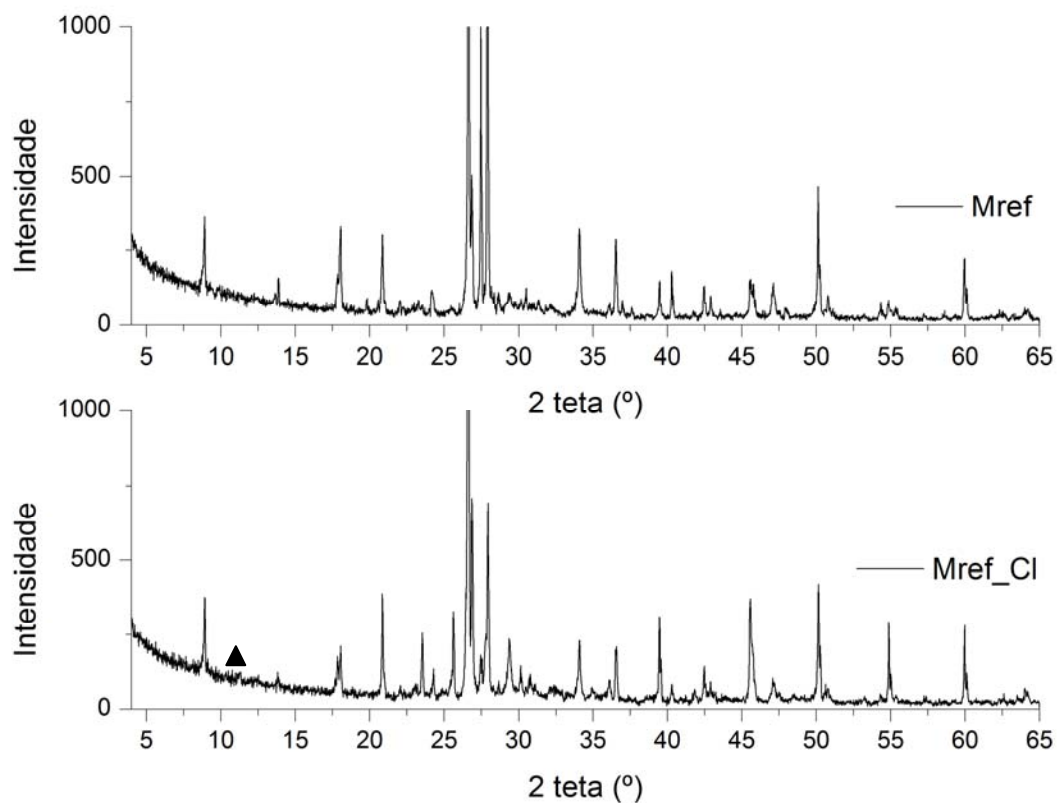


Figura 40. Difrátogramas de Mref e Mref_Cl, ▲ - Sal de Friedel

A Figura 41, correspondendo à mistura M1, apresenta um pico do Sal de Friedel mais destacado que Mref_Cl. Isto é um indicador que a presença de MK é potenciadora da fixação de cloretos por formação de sal de Friedel.

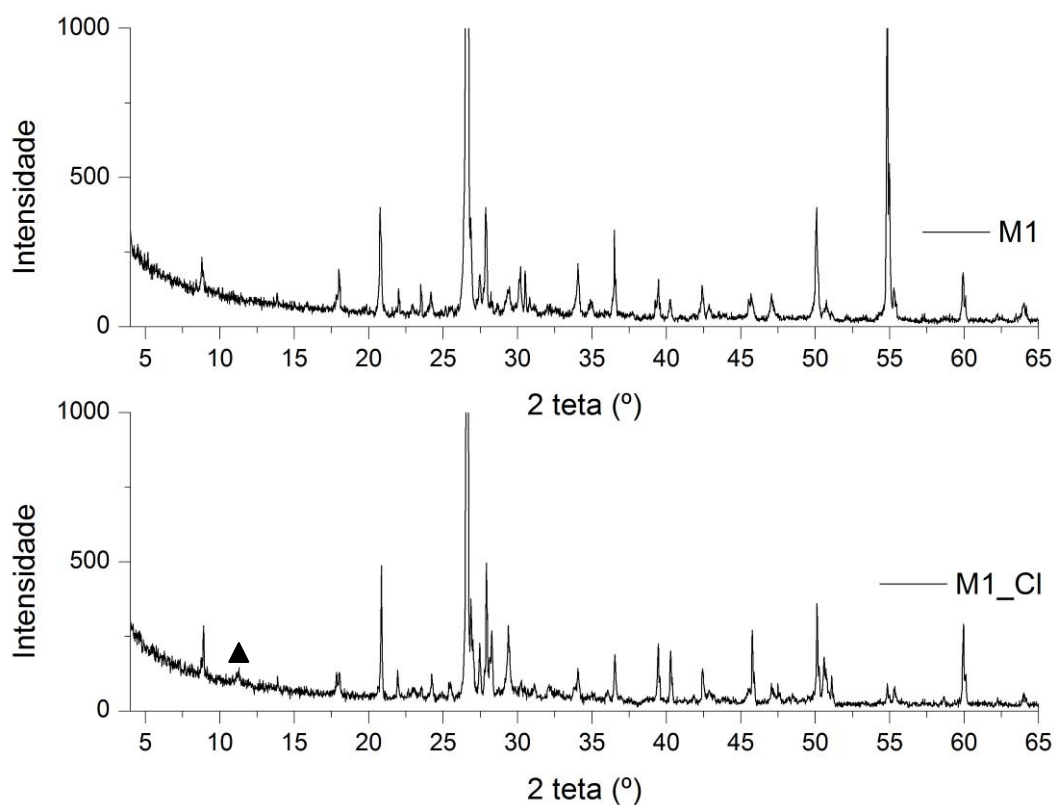


Figura 41. Difrátogramas de M1 e M1_Cl, ▲ - Sal de Friedel

Na Figura 42 encontram-se as curvas da mistura com menos ligante, M2 e M2_Cl. No espectro de difração de M2_Cl, também pode ser verificado para $2\theta=11,39^\circ$ o pico correspondente à presença de sal de Friedel.

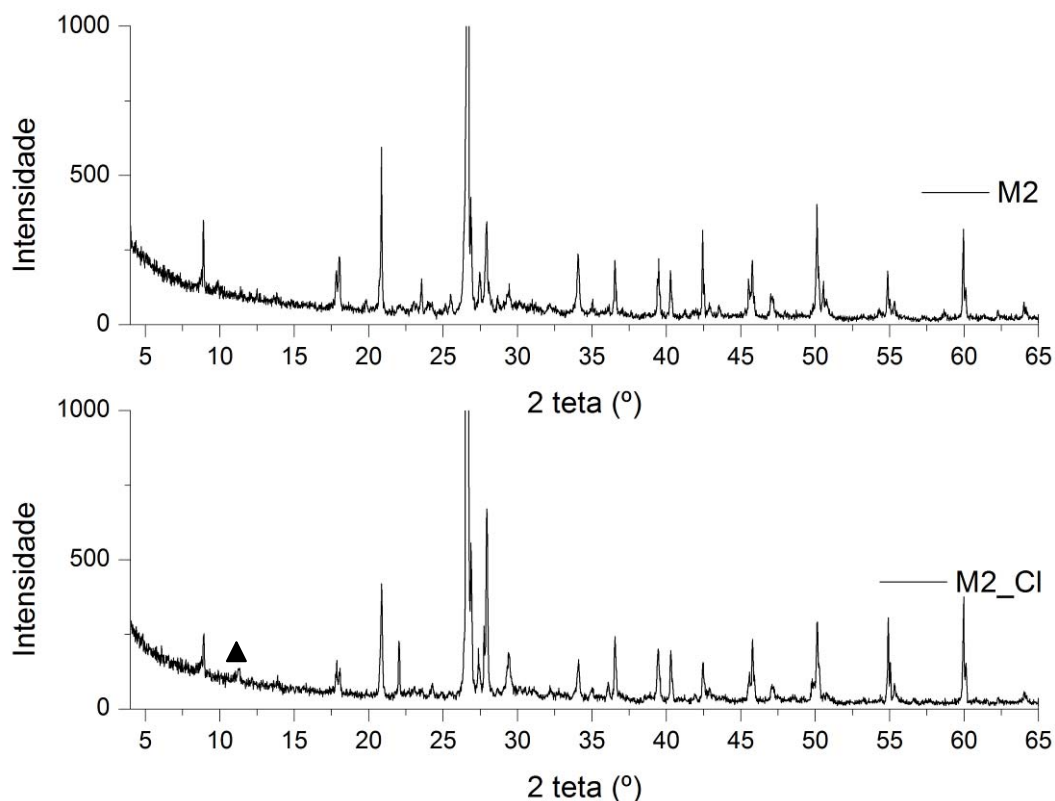


Figura 42. Difratomogramas de M2 e M2_Cl, ▲ - Sal de Friedel

Como referido no início deste ponto, foi realizada uma segunda análise de difração para confirmar a presença de sal de Friedel e tentar obter picos mais definidos sem o ruído causado pela grande presença de quartzo. Para esta nova difração tentou-se retirar parte das amostras mais junto à periferia, sendo este um local onde se espera uma maior formação de sal de Friedel pela maior concentração de iões cloreto devido ao ataque se dar de fora para dentro.

Os difratogramas desta segunda análise confirmam a presença de sal de Friedel e fornecem novamente uma indicação que o MK é um agente potenciador da fixação de cloretos pela formação deste cloroaluminato de cálcio (Figura 43).

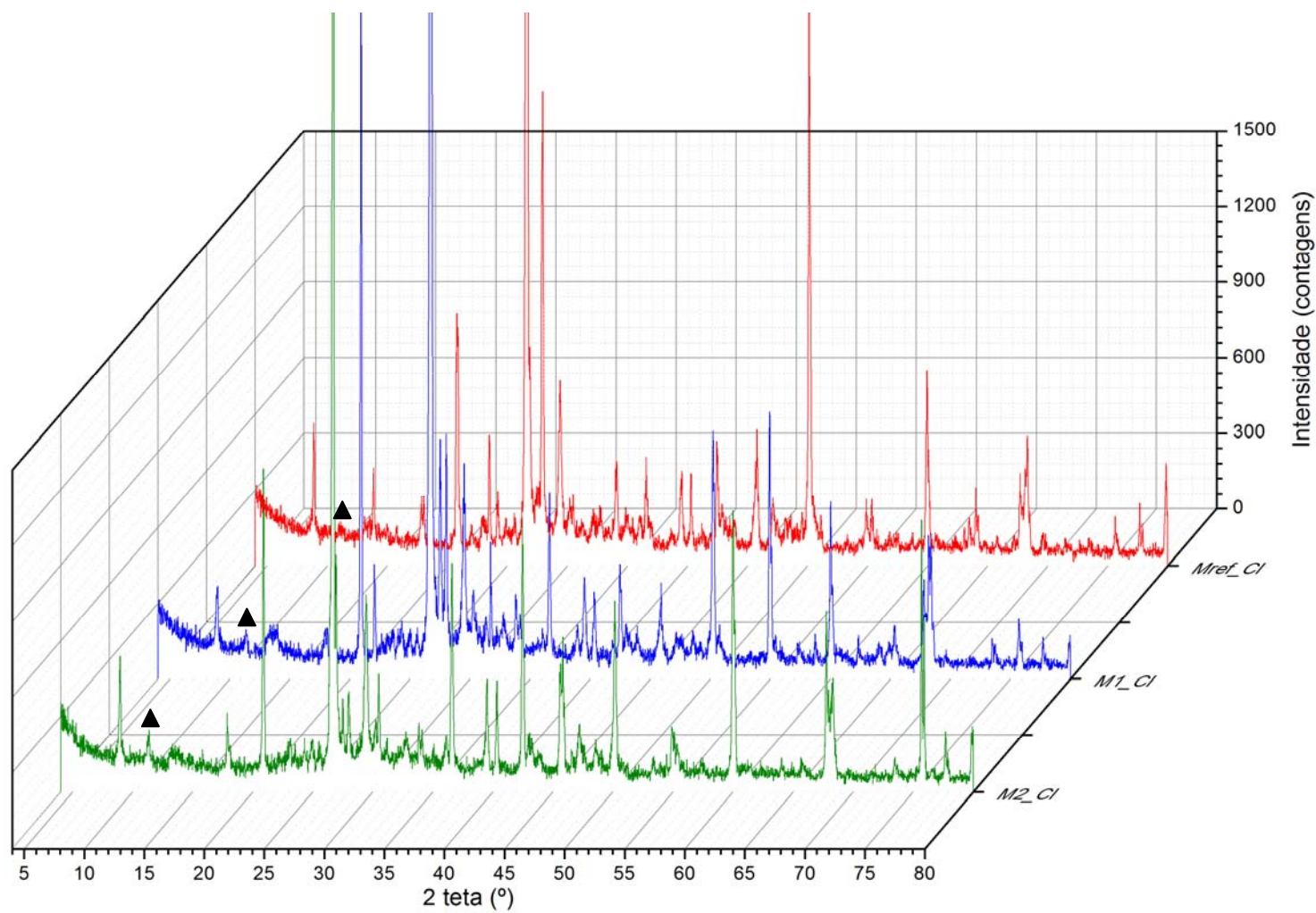


Figura 43. Difratoograma da segunda análise das amostras atacadas, ▲ – Sal de Friedel

Na Figura 44, representando os difratogramas em maior pormenor entre $2\theta=[4-20]^\circ$, é possível verificar um pico bem destacado correspondente ao sal de Friedel notando-se que nas misturas onde o MK está presente este pico é mais intenso. Infere-se assim que a substituição de cimento por MK promove a formação de sal de Friedel aquando da presença de cloretos. Isto acontece devido à elevada quantidade de alumina presente no MK que promove a formação de aluminatos de cálcio potenciando, assim, locais para a fixação de iões cloreto e assim formarem-se cloroaluminatos de cálcio por troca iónica e substituição dos iões OH^- por iões Cl^- .

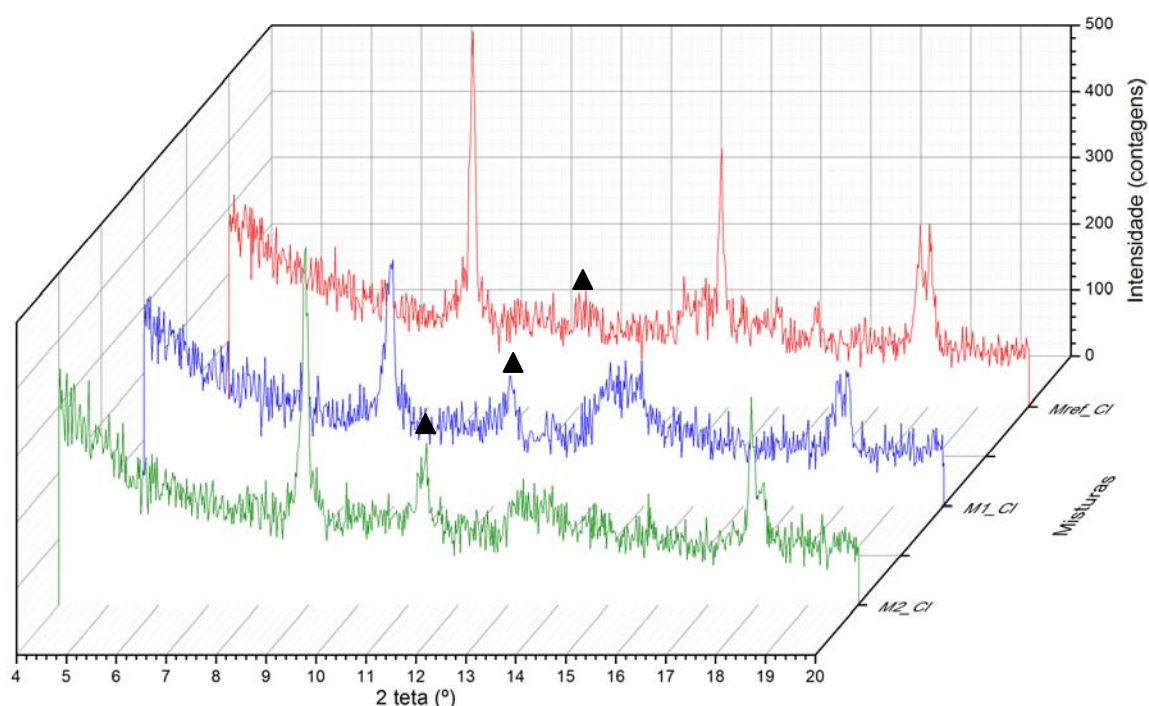


Figura 44. Difratogramas da periferia das misturas atacadas, ▲ - Sal de Friedel

6.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento

Foram realizados mapeamentos de elementos para determinar a presença de compostos de cloroaluminatos de cálcio e verificar a estrutura microscópica da pasta cimentícia. Foram também obtidos espectros EDS.

Na amostra retirada de Mref foi escolhida uma zona (Figura 45) onde foi possível observar uma grande concentração de Cl em conjuntos com Al e Ca podendo indicar a formação de cloroaluminato de cálcio. A zona considerada está ampliada na Figura 46.

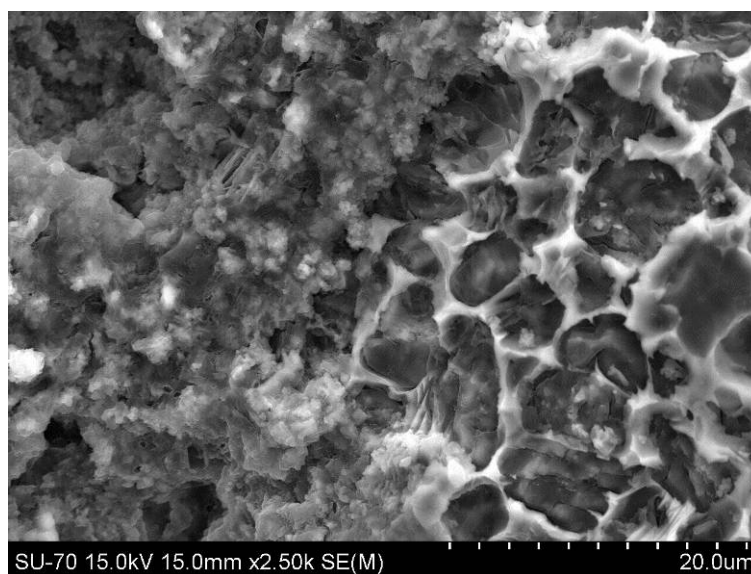


Figura 45. Mref ampliada a 2500x

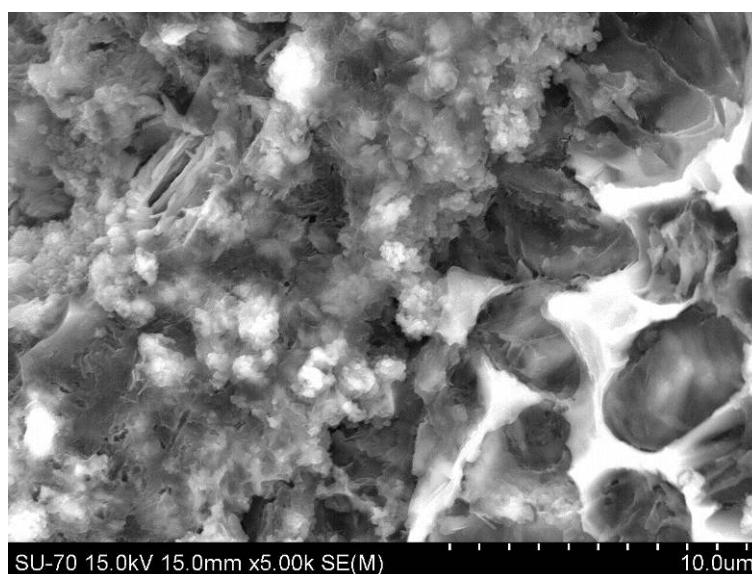


Figura 46. Mref ampliada a 5000x

Foi realizado o mapeamento de elementos (Figura 47) e obtido o espectro EDS desta zona.

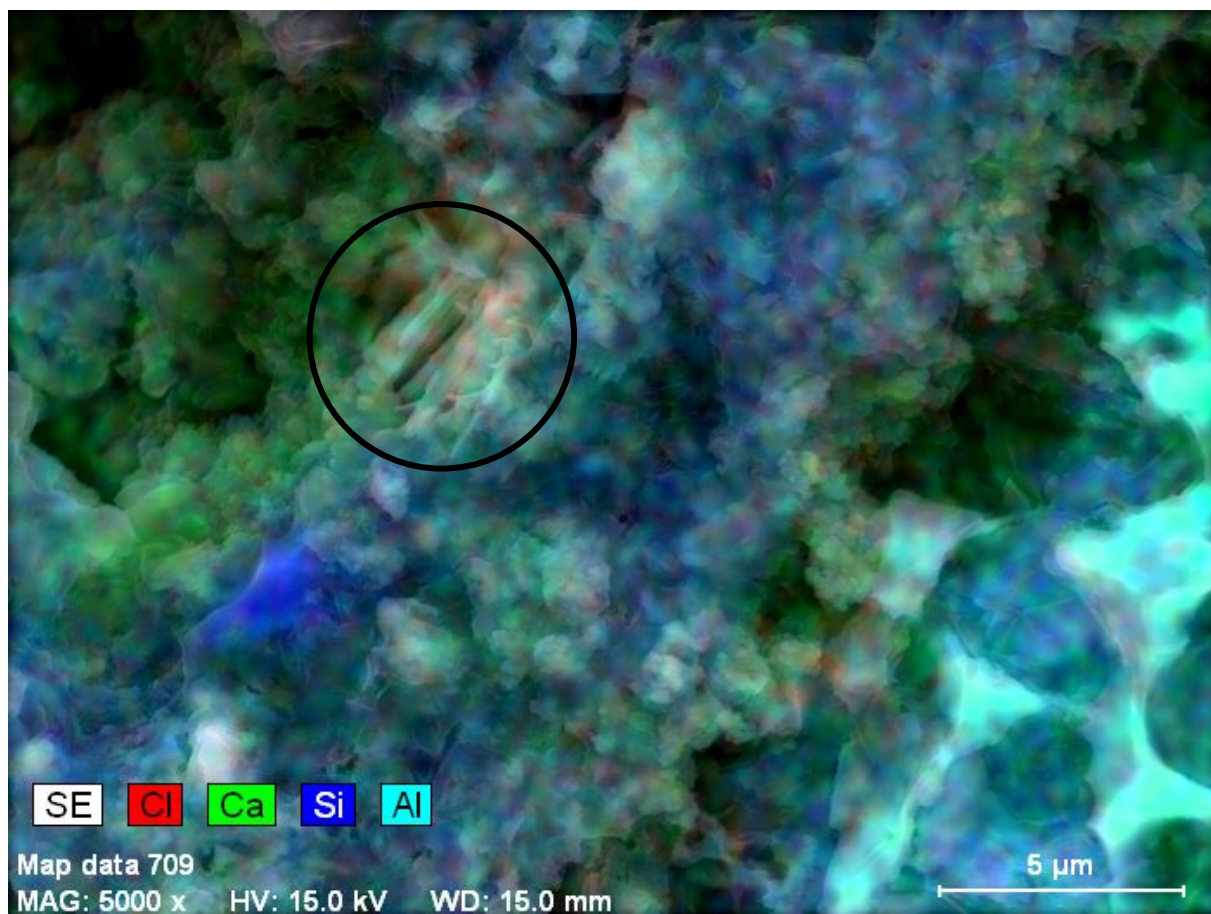


Figura 47. Mapeamento de elementos da zona de Mref considerada

Quando analisado o mapeamento elemento a elemento aparecem zonas de concentração elevada de Cl, marcado na (Figura 47), associadas a concentração elevada de Al e também à presença de Ca. Nessas zonas o espectro EDS mostra uma quantidade duas vezes maior de Cl que nas zonas envolventes. Isto pode indicar que os cloretos se estão a fixar sob a forma de sal de Friedel.

O mapeamento de cada elemento pode ser observado nas figuras seguintes. Foi marcada a zona referida na Figura 47 onde se acredita existir a formação de Sal de Friedel na sua forma de lamelas sobrepostas.

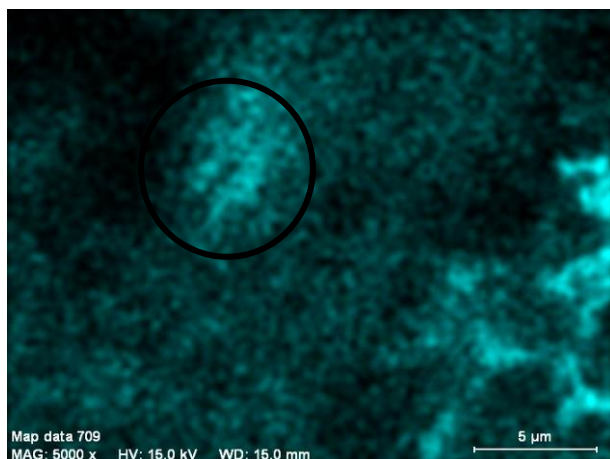


Figura 48. Mapeamento de Al em Mref

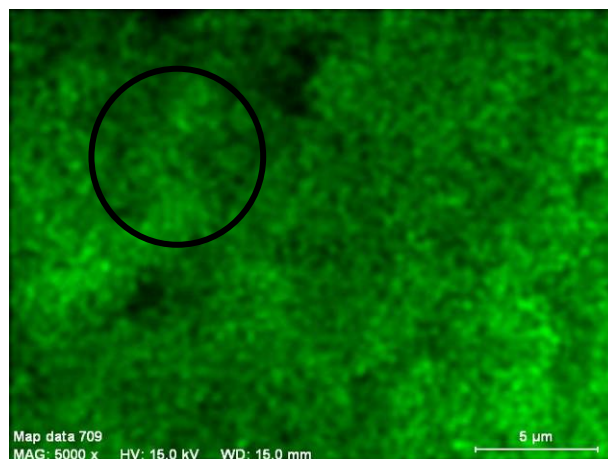


Figura 49. Mapeamento de Ca em Mref

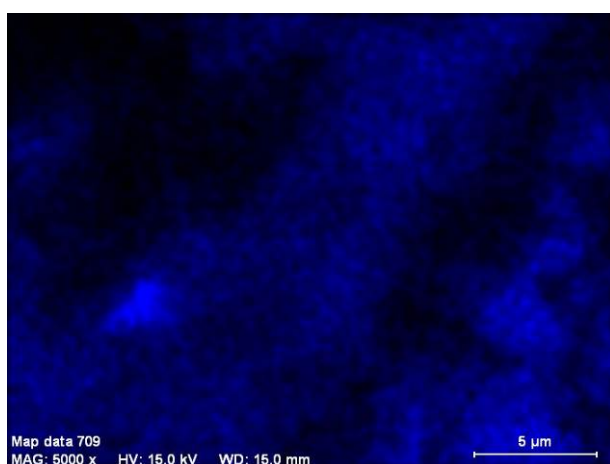


Figura 50. Mapeamento de Si em Mref

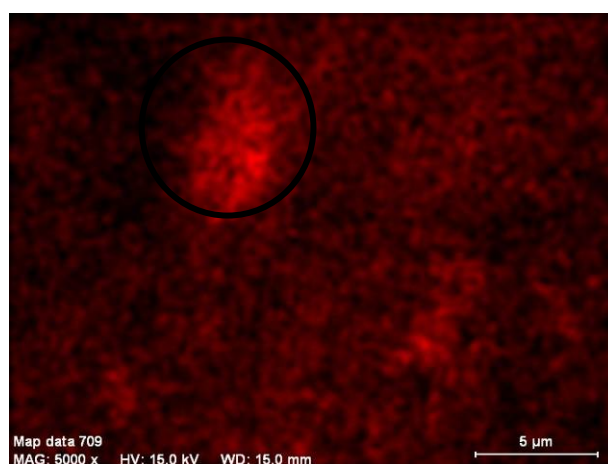


Figura 51. Mapeamento de Cl em Mref

Nas amostras referentes às misturas M1 e M2 foram observados bastantes cristais de NaCl. Isto pode indicar precipitação de cloretos sob esta forma. Em M1 não foi possível observar a formação de cloroaluminatos. Em M2 além dos cristais de NaCl existem concentrações de Cl que podem indicar alguma formação de complexos de elementos envolvendo os cloretos e os elementos presentes na matriz cimentícia.

As figuras seguintes apresentam as formações cristalinas de NaCl presentes em ambas as amostras de M1 e M2.

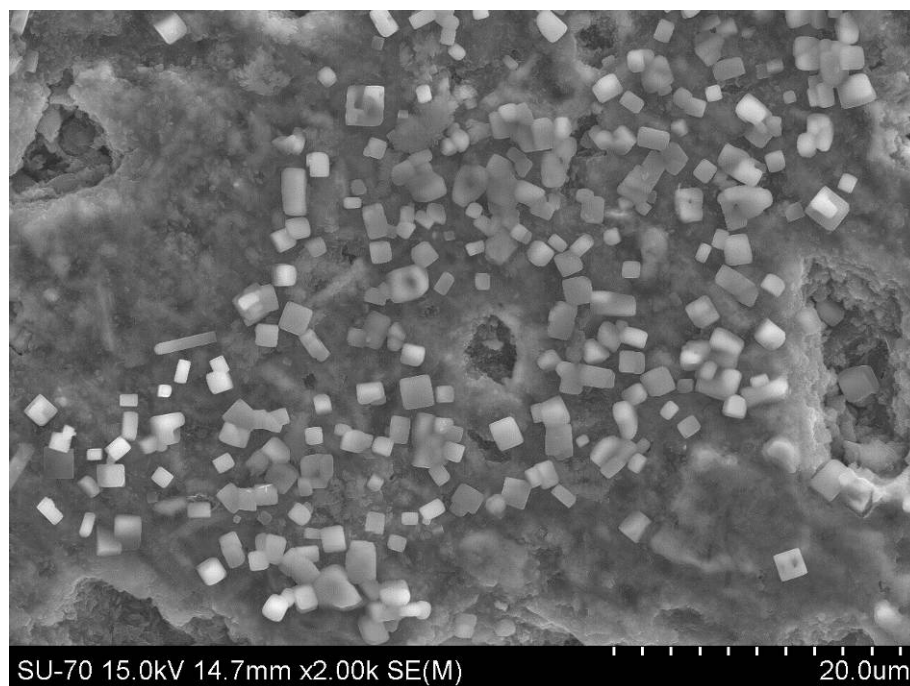


Figura 52. Cristais de NaCl em M1

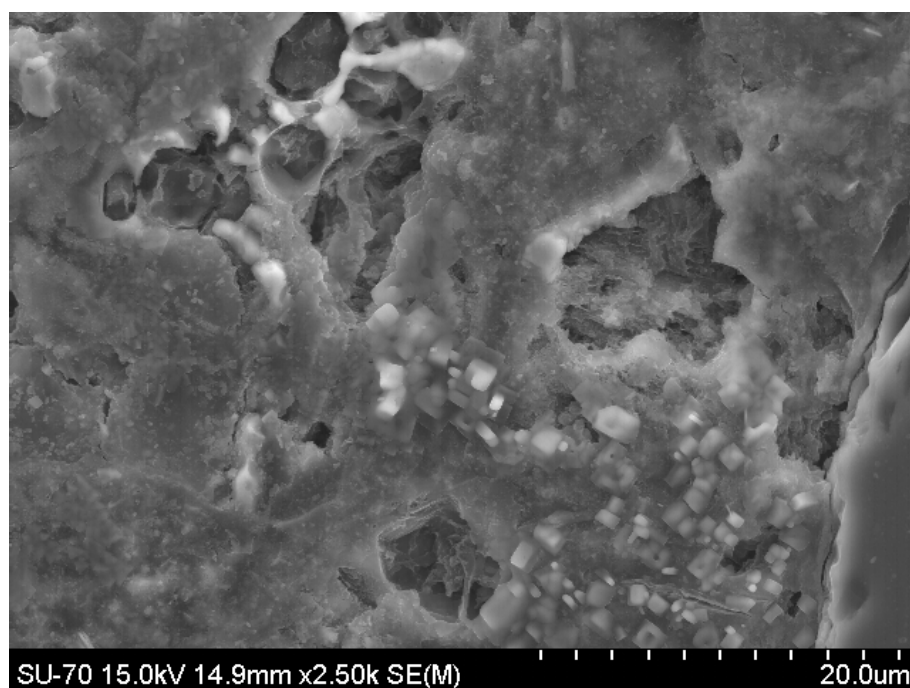


Figura 53. Cristais de NaCl em M2

Foi realizado o mapeamento de elementos de M2, apresentado nas figuras seguintes, onde se pode verificar a presença de NaCl e de cloro livre. Nas figuras é marcada uma concentração mais elevada de Al e Cl na presença de Cálcio que pode indicar o início da formação de cloroaluminatos, apresentando ainda um pouco de Na.

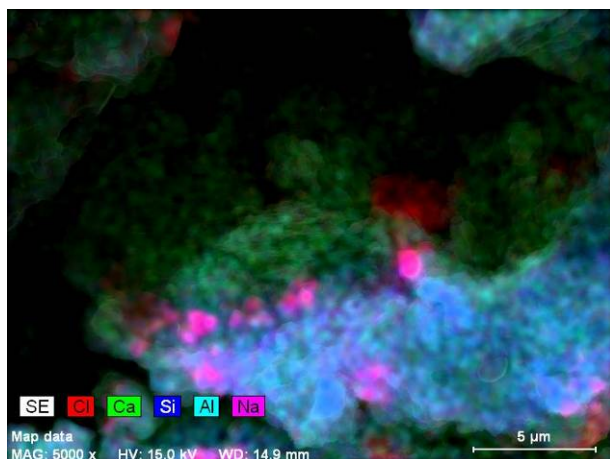


Figura 54. Mapeamento elementos - M2

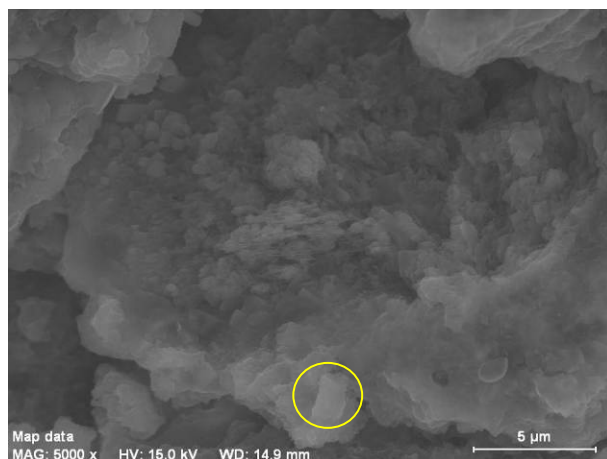


Figura 55. Imagem MEV da zona mapeada

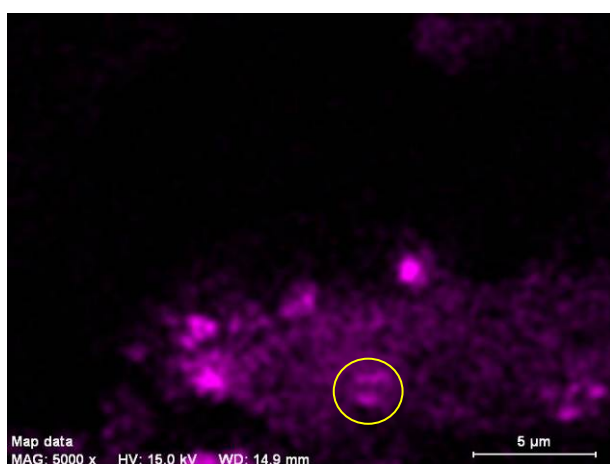


Figura 56. Mapeamento de Na - M2

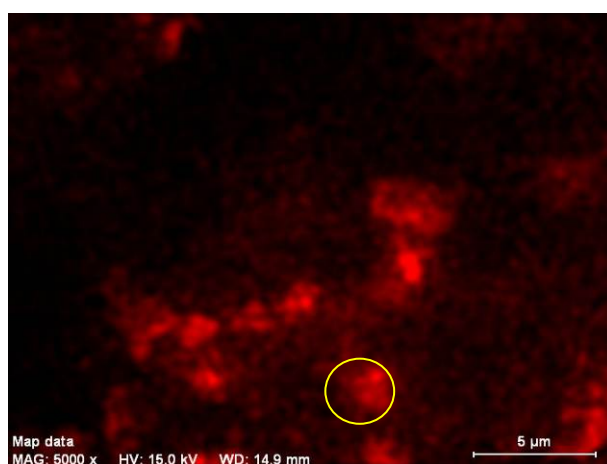


Figura 57. Mapeamento de Cl - M2

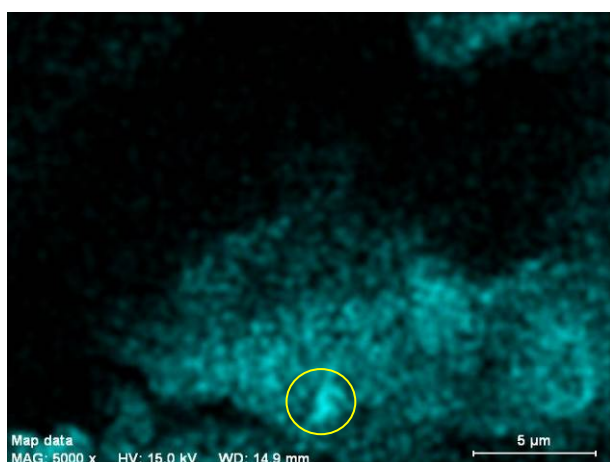


Figura 58. Mapeamento de Al - M2

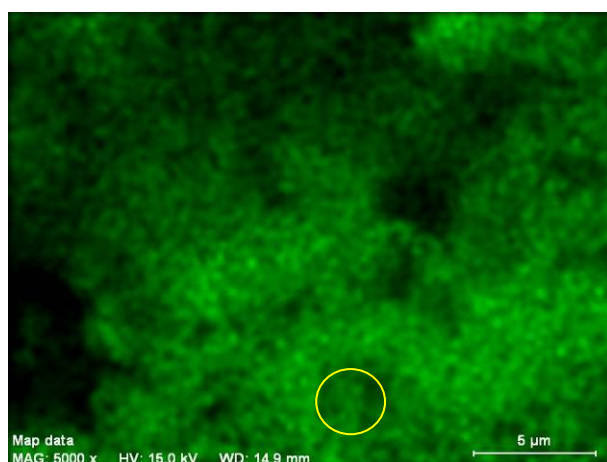


Figura 59. Mapeamento de Ca - M2

Foi realizado um novo mapeamento, apresentado da Figura 60 à Figura 65, onde próximo a um agregado é possível verificar a presença de uma elevada concentração de Cl e Al podendo indicar a formação de cloroaluminatos.

As análises MEV e os respectivos espectros EDS apontam para uma fixação de cloretos sob a forma de sal de Friedel. Foram encontradas evidências mais destacadas em Mref da formação de lamelas constituídas por Cl, Al e Ca. Nas outras amostras apesar de não ter sido encontrado o mesmo elemento que em Mref, foram também observadas elevadas concentrações pontuais de cloro conjugado com concentrações de alumínio, além do cloro presente nas zonas mencionadas. Isto pode indicar o início da formação de fases envolvendo estes elementos, o que poderá ser sal de Friedel.

Por estas imagens de MEV, não fica verificada a influência do MK na formação de Sal de Friedel.

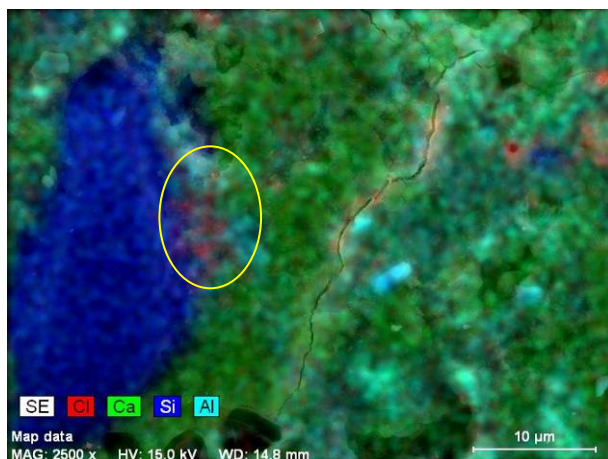


Figura 60. Mapeamento elementos - M2

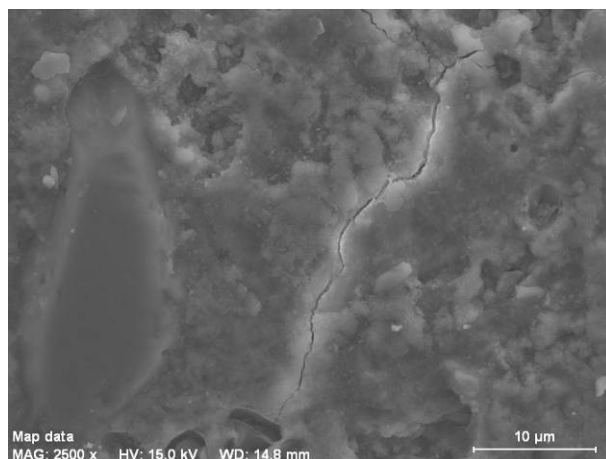


Figura 61. Imagem MEV da zona mapeada

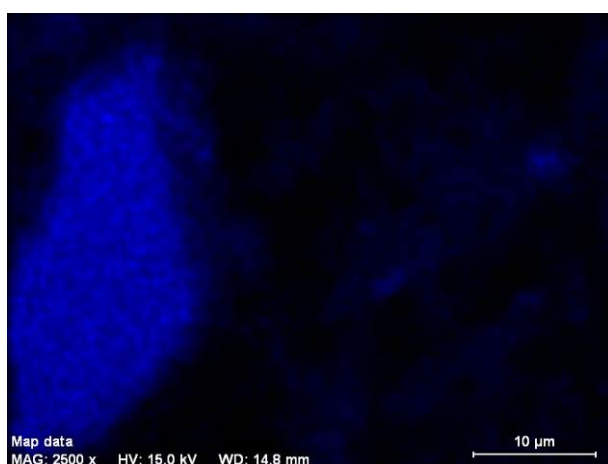


Figura 62. Mapeamento Si – M2

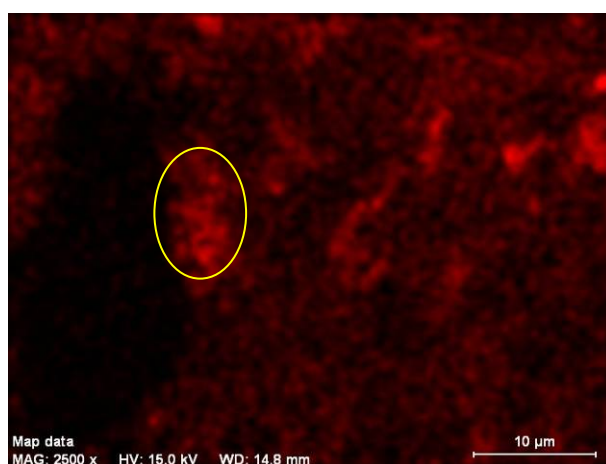


Figura 63. Mapeamento Cl – M2

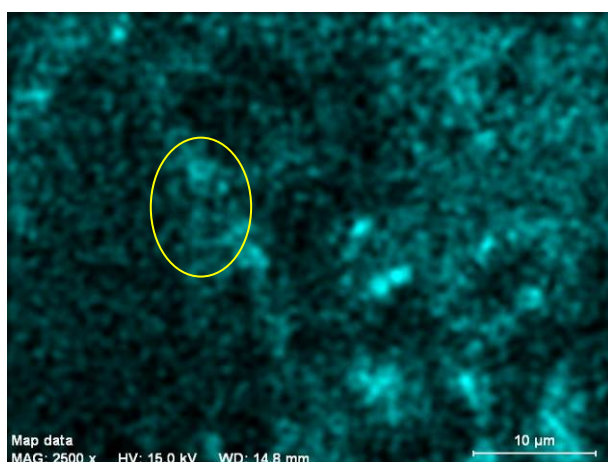


Figura 64. Mapeamento Al – M2

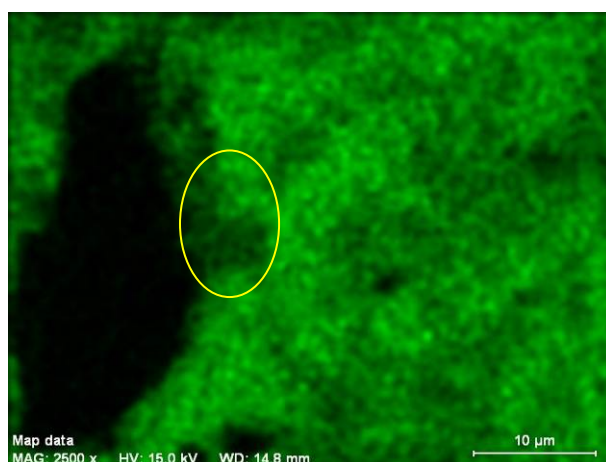


Figura 65. Mapeamento Ca – M2

7. CONCLUSÕES

Foi possível, através dos resultados deste trabalho, perceber os efeitos do MK na proteção do betão quanto à ação dos cloretos, compreendendo as vantagens da substituição do cimento Portland por esta pozolana. Os resultados levam também a conclusões acerca dos benefícios que o MK pode proporcionar ao betão a nível do seu comportamento mecânico.

Os ensaios de resistência à compressão permitem concluir que a substituição de 10% de cimento por MK no betão melhora a sua resistência à compressão, podendo obter-se ganhos de resistência para idades jovens muito mais rapidamente do que betão apenas com CP. Através destes ensaios, conclui-se também que é possível reduzir a quantidade de ligante presente no betão com MK e mesmo assim conseguir um betão com uma resistência mecânica na mesma faixa de resistência de um betão cujo ligante seja apenas cimento Portland.

Através dos ensaios de porosidade foi possível ter uma indicação acerca da forma como o MK afeta a estrutura do betão. A porosidade aberta do betão com MK foi mais reduzida do que Mref, levando à conclusão que o MK refina a estrutura da pasta cimentícia. A mistura M2, com MK mas também com uma relação a/l mais elevada, resultou numa porosidade aberta mais elevada do que a mistura de referência.

Usando a aspersão de nitrato de prata no interior dos provetes atacados por cloretos percebeu-se que os betões com MK conseguem um melhor desempenho no impedimento do avanço da frente de cloretos. O betão M1, com a mesma a/l do betão Mref, consegue um desempenho notoriamente melhor que Mref. M2, apesar de conter menos ligante, consegue um comportamento muito semelhante a Mref.

A difração de raios-x, mostrou a formação de Sal de Friedel nas misturas atacadas por cloretos, principalmente nas misturas com MK. Em M1 e M2, com MK, percebe-se que existe uma formação distinta de Sal de Friedel.

Correlacionando os resultados dos ensaios de porosidade aberta, da aspersão de nitrato de prata e da difração de raios-x, percebe-se que o melhor desempenho de M1 relativamente a Mref conjuga o efeito densificador do MK no betão com a formação de Sal de Friedel, devido

ao alto teor em alumina do MK. Estes dois parâmetros conjugados elevam o desempenho mecânico do betão, assim como a sua proteção quando ao avanço dos cloretos pela matriz cimentícia.

No caso de M2, apesar da maior porosidade aberta, o avanço dos cloretos determinado pela aspersão de nitrato de prata foi muito semelhante a Mref. Olhando aos resultados da difração de raios-x compreende-se este desempenho pela formação do Sal de Friedel. Conclui-se assim que o MK tem um papel importante na formação de Sal de Friedel e consequente fixação de cloretos, atrasando o avanço dos iões pela pasta cimentícia evitando ou atrasando a despassivação da armadura.

As imagens de MEV permitiram visualizar formação de cloroaluminatos de cálcio nas 3 misturas consideradas. Sendo esta uma observação muito localizada, numa área bastante restrita, seriam necessárias mais análises para determinar as formações de Sal de Friedel, já confirmadas por DRX, e as concentrações de cloretos.

Os resultados da mistura M1 permitem perceber que é possível substituir 10% de cimento Portland no betão, por MK e obter uma melhoria considerável do desempenho mecânico e da proteção contra a ação dos cloretos. O desempenho de M2 induz a conclusão de que pode ser efetuada uma redução superior na quantidade de cimento, por redução de ligante (CP+MK) e mesmo assim, conseguir características semelhantes a um betão com uma quantidade habitual de cimento Portland. A redução de cimento Portland no betão, mantendo ou melhorando o seu desempenho, pode ter implicações bastante benéficas a nível económico, ambiental e de sustentabilidade.

7.1. Propostas para trabalhos futuros

Propõe-se para trabalhos futuros:

- submeter o betão com e sem MK a ataques de cloretos por períodos de tempo mais longos;
- nos ensaios de MEV, traçar perfis de concentração de cloretos percebendo se a frente de cloretos é atrasada pela presença de MK;
- expor o betão com e sem MK a ambientes “reais”: névoa salina, imersão em água do mar, salpicos e efeitos de marés;

- testar provetes com armadura de aço embebida verificando se o MK atrasa significativamente a despassivação da armadura quando o betão armado é submetido a ataque de cloretos;
- analisar a evolução da hidratação do betão com MK e da reação à presença de cloretos para mais idades, se necessário usar métodos para parar a hidratação e reações no betão como a liofilização, o uso do micro-ondas e o uso de acetona;
- executar ensaios comprobatórios de penetrabilidade (ASTM C1202) e migração (NT BUILD 492) ;
- estudar misturas ternárias conjugando o MK com outras pozolanas;
- confirmar se o melhor desempenho dado pelo MK se mantém a longo prazo (5 anos ou mais).;
- avaliar, quantificando, sob uma perspetiva ambiental e económica a utilização do MK no betão.

8. REFERÊNCIAS

ABDUL RAZAK, H.; CHAI, H. K.; WONG, H. S. - Near surface characteristics of concrete containing supplementary cementing materials. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 26, n.º 7 (2004), p. 883-889.

ABDUL RAZAK, H.; WONG, H. S. - Strength estimation model for high-strength concrete incorporating metakaolin and silica fume. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 35, n.º 4 (2005), p. 688-695.

ABNT- Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova de argamassa e concreto: NBR 9479:1994. Rio de Janeiro: ABNT, 1994.

ABNT- Projeto de estruturas de concreto - Procedimento: NBR 6118:2003. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

Advanced Cement Technologies - [em linha]. [Consult. 2010]. Disponível em WWW:<URL:<http://www.metakaolin.com/>>.

AQUINO, W.; LANGE, D. A.; OLEK, J. - The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 23, n.º 6 (2001), p. 485-493.

ARIKAN, METIN [et al.] - Properties of blended cements with thermally activated kaolin. Construction and Building Materials. ISSN 0950-0618. Vol. 23, n.º 1 (2009), p. 62-70.

BADOGIANNIS, E. [et al.] - Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 27, n.º 2 (2005), p. 197-203.

BADOGIANNIS, E. [et al.] - Exploitation of poor Greek kaolins: strength development of metakaolin concrete and evaluation by means of k-value. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 34, n.º 6 (2004), p. 1035-1041.

BADOGIANNIS, E.; TSIVILIS, S. - Exploitation of poor Greek kaolins: Durability of metakaolin concrete. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 31, n.º 2 (2009), p. 128-133.

BAI, J.; WILD, S.; SABIR, B. B. - Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC-PFA-MK binder compositions exposed to synthetic seawater. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 33, n.º 3 (2003), p. 353-362.

BATIS, G. [et al.] - The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 27, n.º 1 (2005), p. 125-130.

BOTHE, JAMES V.; BROWN, PAUL W. - PhreeqC modeling of Friedel's salt equilibria at 23±1 °C. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 34, n.º 6 (2004), p. 1057-1063.

- BROOKS, J. J.; MEGAT JOHARI, M. A. - Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 23, n.º 6 (2001), p. 495-502.
- CACHIM, PAULO; VELOSA, ANA LUÍSA; ROCHA, FERNANDO - Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions. Construction and Building Materials. ISSN 0950-0618. Vol. 24, n.º 1 (2010), p. 71-78.
- CARASEK [et al.] - L'essai AASHTO T 277 et la protection des bétons contre la corrosion des armatures. Cachan, FRANCE: Lavoisier, 2011.
- CHUDEK, J. A. [et al.] - Aluminum-27 solid state NMR spectroscopic studies of chloride binding in Portland cement and blends. Journal of Materials Science. ISSN 00222461 (ISSN). Vol. 35, n.º 17 (2000), p. 4275-4288.
- COLEMAN, N. J.; PAGE, C. L. - Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin. Cement and Concrete Research. ISSN 00088846 (ISSN). Vol. 27, n.º 1 (1997), p. 147-154.
- COURARD, LUC [et al.] - Durability of mortars modified with metakaolin. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 33, n.º 9 (2003), p. 1473-1479.
- COUTINHO, A. DE SOUSA - Fabrico e Propriedades do Betão. 3ª. Lisboa: LNEC, 1997. ISBN 972-49-0326-5.
- DIAS, W. P. S. - Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 30, n.º 8 (2000), p. 1255-1261.
- EUROMINES - [em linha]. [Consult. 2008]. Disponível em WWW:<URL:http://www.euromines.org/im_kaolin.html>.
- FRÍAS, MOISÉS; CABRERA, JOSEPH - Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 31, n.º 4 (2001), p. 519-527.
- FRÍAS, MOISÉS; CABRERA, JOSEPH - Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 30, n.º 4 (2000), p. 561-569.
- GLEIZE, PHILIPPE J. P.; CYR, MARTIN; ESCADEILLAS, GILLES - Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 29, n.º 2 (2007), p. 80-87.
- GRUBER, K. A. [et al.] - Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 23, n.º 6 (2001), p. 479-484.
- HOBBS, D. W. - Aggregate influence on chloride ion diffusion into concrete. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 29, n.º 12 (1999), p. 1995-1998.

HOSSAIN, K. M. A.; LACHEMI, M. - Corrosion resistance and chloride diffusivity of volcanic ash blended cement mortar. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 34, n.º 4 (2004), p. 695-702.

IPQ- Betão: Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade. Caparica: IPQ, 2007.

IPQ- Eurocódigo 2 - Projeto de estruturas de betão: Parte 1-1: Regras gerais para edifícios. Caparica: IPQ, 2010.

JAIN, JITENDRA; NEITHALATH, NARAYANAN - Electrical impedance analysis based quantification of microstructural changes in concretes due to non-steady state chloride migration. Materials Chemistry and Physics. ISSN 0254-0584. Vol. 129, n.º 1-2 (2011), p. 569-579.

JIN, XIANYU; LI, ZONGJIN - Effects of Mineral Admixture on Properties of Young Concrete. Journal of Materials in Civil Engineering. Vol. 15, n.º 5 (2003), p. 435-442.

JONES, M. R. [et al.] - Studies using ²⁷Al MAS NMR of AFm and AFt phases and the formation of Friedel's salt. Cement and Concrete Research. ISSN 00088846 (ISSN). Vol. 33, n.º 2 (2003), p. 177-182.

KALOUMENOU, M. [et al.] - Effect of the Kaolin Particle Size on the Pozzolanic Behaviour of the Metakaolinite Produced. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. ISSN 1388-6150. Vol. 56, n.º 2 (1999), p. 901-907.

KHATIB, J. M.; MANGAT, P. S. - Absorption characteristics of concrete as a function of location relative to casting position. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 25, n.º 5 (1995), p. 999-1010.

KHATIB, J. M.; WILD, S. - Pore size distribution of metakaolin paste. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 26, n.º 10 (1996), p. 1545-1553.

KHATIB, J. M.; WILD, S. - Sulphate Resistance of Metakaolin Mortar. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 28, n.º 1 (1998), p. 83-92.

KHATIB, JAMAL M.; CLAY, ROGER M. - Absorption characteristics of metakaolin concrete. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 34, n.º 1 (2004), p. 19-29.

KIM, HONG-SAM; LEE, SANG-HO; MOON, HAN-YOUNG - Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean metakaolin. Construction and Building Materials. ISSN 0950-0618. Vol. 21, n.º 6 (2007), p. 1229-1237.

LI, ZONGJIN; DING, ZHU - Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 33, n.º 4 (2003), p. 579-584.

MALHEIRO, R. [et al.] - Influence of mortar rendering on chloride penetration into concrete structures. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 33, n.º 2 (2011), p. 233-239.

MARTÍN-PÉREZ, B. [et al.] - A study of the effect of chloride binding on service life predictions. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 30, n.º 8 (2000), p. 1215-1223.

MCPOLIN, D. [et al.] - Obtaining progressive chloride profiles in cementitious materials. Construction and Building Materials. ISSN 09500618 (ISSN). Vol. 19, n.º 9 (2005), p. 666-673.

OLIVEIRA, ANDRIELLI; CASCUDO, OSWALDO; CASTRO, ALEXANDRE; FERREIRO, RICARDO- Influência das adições minerais em aspetos da durabilidade de concretos sujeitos à corrosão de armaduras induzida por cloretos: Congresso Brasileiro do Concreto, 49. Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, 2007.

PACK, S. W. [et al.] - Prediction of time dependent chloride transport in concrete structures exposed to a marine environment. Cement and Concrete Research. ISSN 00088846 (ISSN). Vol. 40, n.º 2 (2010), p. 302-312.

PERA, JEAN - Metakaolin and calcined clays. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 23, n.º 6 (2001), p. iii-iii.

POON, C. S.; KOU, S. C.; LAM, L. - Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. Construction and Building Materials. ISSN 0950-0618. Vol. 20, n.º 10 (2006), p. 858-865.

POON, C. S. [et al.] - Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 31, n.º 9 (2001), p. 1301-1306.

POON, CHI-SUN [et al.] - Performance of metakaolin concrete at elevated temperatures. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 25, n.º 1 (2003), p. 83-89.

QIAN, XIAOQIAN; LI, ZONGJIN - The relationships between stress and strain for high-performance concrete with metakaolin. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 31, n.º 11 (2001), p. 1607-1611.

RAMLOCHAN, TERRENCE; THOMAS, MICHAEL; GRUBER, KAREN A. - The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 30, n.º 3 (2000), p. 339-344.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. - Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 23, n.º 6 (2001), p. 441-454.

SABRIA MALIKA MANSOUR, MOHAMED TAHAR ABADLIA, KARIM BEKKOUR, IBRAHIM MESSAOUDENE - Improvement of Rheological Behaviour of Cement Pastes by Incorporating Metakaolin. European Journal of Scientific Research. ISSN 1450-216X. Vol. 42, n.º 3 (2010).

SAIKIA, N.; KATO, S.; KOJIMA, T. - Thermogravimetric investigation on the chloride binding behaviour of MK-lime paste. Thermochimica Acta. ISSN 00406031 (ISSN). Vol. 444, n.º 1 (2006), p. 16-25.

SAMET, B.; MNIF, T.; CHAABOUNI, M. - Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 29, n.º 10 (2007), p. 741-749.

SHVARZMAN, A. [et al.] - The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 33, n.º 3 (2003), p. 405-416.

SIDDIQUE, RAFAT; KLAUS, JUVAS - Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. Applied Clay Science. ISSN 0169-1317. Vol. 43, n.º 3-4 (2009), p. 392-400.

SILVA, ANTÓNIO MANUEL DOS SANTOS - Degradação do betão por reações álcali-silica: utilização de cinzas volantes e metacaulino para a sua prevenção. Lisboa: LNEC, 2006. 339 f. Tese de Doutoramento: Engenharia Civil.

SONG, H. W. [et al.] - Corrosion performance of steel in composite concrete system admixed with chloride and various alkaline nitrites. Corrosion Engineering, Science & Technology. ISSN 1478422X. Vol. 44, n.º 6 (2009), p. 408-415.

SONG, HA-WON; LEE, CHANG-HONG; ANN, KI YONG - Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments. Cement and Concrete Composites. ISSN 0958-9465. Vol. 30, n.º 2 (2008), p. 113-121.

SOUZA, PAULO SÉRGIO LIMA; DAL MOLIN, DENISE C. C. - Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 35, n.º 10 (2005), p. 1993-1998.

TALERO, R. [et al.] - Comparative and semiquantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland cement. Construction and Building Materials. ISSN 09500618 (ISSN). Vol. 25, n.º 5 (2011), p. 2370-2380.

TAVARES, EDSON MIGUEL DA SILVA - Reação Pozolânica de Metacaulinos e Diatomites em Argamassas de Reabilitação. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2008. 111 f.

THOMAS, M. D. A. [et al.] - The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. Cement and Concrete Research. ISSN 00088846 (ISSN). (2011).

VELOSA, ANA LUÍSA PINHEIRO LOMELINO - Argamassas de cal com pozolanas para revestimento de paredes antigas. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2006. 250 f.

WILD, S.; KHATIB, J. M. - Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 27, n.º 1 (1997), p. 137-146.

WILD, S.; KHATIB, J. M.; JONES, A. - Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. Cement and Concrete Research. ISSN 0008-8846. Vol. 26, n.º 10 (1996), p. 1537-1544.

ZIBARA, H. [et al.] - Influence of the C/S and C/A ratios of hydration products on the chloride ion binding capacity of lime-SF and lime-MK mixtures. Cement and Concrete Research. ISSN 00088846 (ISSN). Vol. 38, n.º 3 (2008), p. 422-426.

ANEXO 1

Resultados detalhados da resistência à compressão

Tabela A 1 - Resistência à compressão aos 7 dias

	<i>a/l</i>	<i>Resistência à compressão (MPa)</i>			<i>Desvio padrão</i>	<i>Rc méd. (MPa)</i>	<i>Rc máx. (MPa)</i>
		Provete1	Provete2	Provete3			
Mref	0,60	25,35	25,56	25,13	0,18	25,35	25,56
M2	0,60	32,25	30,59	30,16	0,90	31,00	32,25
M3	0,68	24,17	23,05	24,45	0,61	23,89	24,45

Tabela A 2 - Resistência à compressão aos 28 dias

	<i>a/l</i>	<i>Resistência à compressão (MPa)</i>			<i>Desvio padrão</i>	<i>Rc méd. (MPa)</i>	<i>Rc máx. (MPa)</i>
		Provete1	Provete2	Provete3			
Mref	0,60	31,36	31,83	31,90	0,24	31,70	31,90
M2	0,60	40,23	36,98	37,63	1,40	38,28	40,23
M3	0,68	30,35	29,38	24,62	2,50	28,12	30,35

Tabela A 3 - Resistência à compressão aos 28 dias

	<i>a/l</i>	<i>Resistência à compressão (MPa)</i>			<i>Desvio padrão</i>	<i>Rc méd. (MPa).</i>	<i>Rc máx. (MPa)</i>
		Provete1	Provete2	Provete3			
Mref	0,60	37,60	38,53	39,70	0,86	38,61	39,70
M2	0,60	44,47	46,68	48,22	1,54	46,46	48,22
M3	0,68	36,21	37,04	35,07	0,81	36,11	37,04